BAND 116 JANUAR 1950 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
APR 25 '50

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus dem Hygienischen Institut, Chemische Abteilung der Universität Kiel

Thiele, H. und **Micke, H.** Über Ionotropie, Einfluß von Ionenradius und Wertigkeit (mit 13 Abb.) 1

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft, Potsdam-Rehbrücke

Ulmann, M. (Berlin-Dahlem), Zur Chromatographie der löslichen Stärke (mit 6 Abb.) 10

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Umstätter, H. Strukturmechanik rheonomer Systeme XV, Über die rheologischen Eigenschaften der Schmiermittel (mit 10 Abb.) 18

Aus dem früheren Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der früheren Technischen Hochschule zu Breslau

Lauer, K. (Alexandria), **Bezner, O.** und **Dobberstein, O.**, Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 10. Mitteilung: Über die Vorgänge beim Trocknen von Zellulosefasern . . 28

Aus dem früheren Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der früheren Technischen Hochschule zu Breslau

Lauer, K. (Alexandria), **Bezner, O.** und **Dobberstein, O.**, Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 11. Mitteilung: Die Wirkung saurer Katalysatoren beim Trocknen von Zellulosefasern (mit 3 Abb.) 31

Wissenschaftliche und technische Sammelberichte

Brass, K. (Prag, dzt. Lindau i. B.), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Teil III) . 33

Tagungs-Berichte

Hüttig, G. F. (Graz), Symposium über die Physik der Pulvermetallurgie veranstaltet von der Sylvania Electric Products Inc. auf Fort Totten, Bayside, L. I., New York, vom 24. bis 26. August 1949 46

Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die 48. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft vom 13. bis 15. Oktober 1949 in Wiesbaden 47

Berichtigungen

Jakobi, O., Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz — Kolloid-Z. 114, H. 2 48

Bücherbesprechungen 48

Referate:

I. Grenzschichtforschung 50
II. Film- und Fadenforschung 51
III. Kolloidforschung 51
IV. Methoden, Apparate, Analyse 52
VII. Technische Kolloidforschung 52

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Beyer, E. (Göttingen), Bericht über die Tagung der „Faraday Society" in Reading vom 22. – 24. Sept. 1949 — Chromatographie.

Böhme, W. und A. Gädeke (Flensburg), Zum Gießen photographischer Emulsionen.

Götte, E. K. (Düsseldorf), Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis.

Gruner, E. (Stolberg/Rhld.), Das Quellungsverhalten von Bentoniten in der Abhängigkeit von der Kationensorption.

Jost, W. (Marburg), Bericht über Hinshelwoods reaktionskinetische Arbeiten auf dem Gebiete der Bakterienforschung.

Manegold, E. (Höxter i. W.) und M. Härtel (Dresden-Coswig), Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme. Teil 1 u. 2.

Manegold, E. (Höxter i. W.), Die Bedeutung der Donnansperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung.

Ruska, E. (Berlin), Über neue magnetische Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope im Strahlspannungsbereich von 40 . . . 220 kV.

Scheele, W. und T. Timm (Hannover), Beziehungen zwischen Fließverfahren und Hochelastizität bei Polymerisation.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Wirth, I. K. †, Über die Leistungsprojektion bei Membranen und Diaphragmen.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzmitteilungen und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 116 Januar 1950 Heft 1

Aus dem Hygienischen Institut, Chemische Abteilung der Universität Kiel

Über Ionotropie

Einfluß von Ionenradius und Wertigkeit

Von Heinrich Thiele und Heinrich Micke

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1949)

Ladung und Hydrathülle der Kolloidteilchen bedingen die Stabilität eines Soles. Hebt man die Ladung auf und entfernt man die Hydrathülle, so flocken die Teilchen aus. Kugelförmige isotrope Teilchen liefern bei der Flockung durch regellose Aneinanderlagerung nur traubenförmige Gebilde, wie man im Ultramikroskop sehen kann. Anisotrope Teilchen wie Fäden und Plättchen können unter geeigneten Bedingungen geordnet koaguliert werden.

Allgemein beeinflussen Ionen anisotrope Teilchen eines Soles auf verschiedene Weise: 1. Die Ionen lösen die Solteilchen auf, 2. Sie bewirken eine Kornvergröberung durch Sammelkristallisation, 3. Die Ionen bilden mit den Kolloidteilchen Koagulate oder schwer lösliche Reaktionsprodukte, 4. Es erfolgt eine Ausrichtung der Kolloidteilchen. Kolloiddisperse Fäden und Plättchen können durch Ionen ausgerichtet werden. Hierbei entstehen optisch anisotrope chemogene Gele und Gallerten, welche das Bild einachsiger, doppelbrechender Kristalle ergeben. Über diese gerichtete Koagulation — Ionotropie — ist von uns berichtet worden[1]).

Die gerichtete Koagulation wird in flachen Glasschalen beobachtet. In der Schale befindet sich in geringer Schichtdicke das Sol. In die Mitte des Soles gibt man einen Elektrolyten in Form eines kleinen Kristalles oder eines Tropfens der gesättigten Lösung eines Elektrolyten. Von dem Elektrolyten diffundieren die Ionen zentrifugal gleichmäßig fort, richten die Solteilchen aus und bilden durch die nachfolgende Koagulation eine kreisrunde Gelscheibe rings um den Elektrolyten. Weiter außen an der Peripherie befindet sich das unveränderte Sol. Vor der Gelbildung werden die Kolloidteilchen ausgerichtet. Die Ausrichtung erkennt man am besten im Polariskop oder Polarisationsmikroskop. Abb. 1 gibt in Aufsicht und Seitenansicht diesen Vorgang schematisch wieder.

Abb. 1 Bildung eines ionotropen Gels

Ionotrope Gele sind keine Liesegangringe, Rungebilder oder Traubesche Membranen. Liesegangringe sind periodische Abscheidungen eines kristallinen Niederschlages, gebildet durch die Vereinigung zweier Ionen in einer Gallerte oder einem Kapillarsystem[2]). Rungebilder sind Diffusionsfiguren von verschiedenen, meist farbigen Stoffen in Kapillarsystemen. Sie können durch andere hinzugefügte Stoffe beeinflußt werden[3]). Traubesche Membranen entstehen in Lösungen aus zwei Ionen als unlösliche Niederschläge in Form von semipermeablen Membranen unregelmäßiger Gestalt. Die schlauchartigen unregelmäßigen Myelinformen, welche sich an der Grenzoberfläche von Ölsäuren mit Ammoniak bilden, zeigen durch Ausrichtung der Oleatmizellen zwar optische Anisotropie[4]), die Ausrichtung bleibt aber auf die Oberfläche beschränkt. Die Myelinformen lassen sich mit organischen Farbstoffen anfärben[4a]).

Von allen diesen Bildungen unterscheiden sich ionotrope Gele. Ein Ionenpaar diffundiert in ein Sol, richtet die anisotropen Kolloidteilchen aus und fixiert sie zu einem Gel.

Bisher wurden qualitativ Unterschiede in der Richtwirkung der verschiedenen Ionen auf anisotrope Kolloide erkannt und gewisse Hinweise gefunden. In der vorliegenden Untersuchung wird über quantitative Beziehungen einiger Faktoren, wie Radius und Wertigkeit der Ionen, berichtet. Wie sich herausgestellt hat, eignet sich zur Messung der Richtwirkung von Ionen auf Mizellen besonders das Vanadinpentoxydsol. Für eine Be-

[1]) H. Thiele, Naturw. **34**, 123 (1947); H. Thiele, Z. Naturforsch. **3b**, 7 (1948); H. Thiele und H. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948).

[2]) R. Liesegang, Reaktionen in Gallerten (Dresden und Leipzig 1932).

[3]) E. Deiss, Kolloid-Z. **89**, 146 (1939).

[4]) H. Ambronn u. A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926) 147 f.

[4a]) D. G. Dervichian, Trans. Farad. Soc. **62**, 1 (1946).

stätigung und eine allgemeine Anwendbarkeit der bei diesem Sol gefundenen Ergebnisse wurden außerdem andere Sole mit anisotropen Teilchen, wie solche der Quecksilbersulfosalizylsäure — später als Hg-sulfosalizylsäure bezeichnet —, der Graphitsäure, des Eisenoxyds, des Benzopurpurins und der Seifen untersucht.

Darstellung der Sole

Vanadinpentoxydsol wird nach der etwas abgeänderten Vorschrift von W. Biltz*) dargestellt. Festes reines NH_4VO_3 wird mit etwas weniger als der äquivalenten Menge 1 n HCl in einer Achatreibschale fein zerrieben. Danach wird der entstehende rote Niederschlag von V_2O_5 nicht wie sonst abfiltriert, sondern zentrifugiert und häufig in warmem Wasser suspendiert. Suspendieren und Zentrifugieren werden so oft wiederholt, bis das Vanadinpentoxyd beginnt, sich spontan zu peptisieren. Man kann auf diese Weise Sole mit einer Konzentration von über 3% V_2O_5 erhalten. In dem blutroten, fast klaren Sol steht das Vanadinpentoxyd mit Polyvanadinsäuren nach Hüttig und Jander und Jahr im Gleichgewicht.

1. $pH < 1 \quad (V_2O_5) + 2H^{\cdot} \rightleftarrows 2(VO_2)^{\cdot} + H_2O$
2. $pH = 2{,}2 \quad 2H_4(V_5O_{16})''' + 6H^{\cdot} \rightleftarrows 5(V_2O_5) + 7H_2O$
3. $pH = 6{,}8 - 7{,}0$

$$5H_2(V_4O_{13})'''' + 8H^{\cdot} \rightleftarrows 4H_4(V_5O_{16})''' + H_2O$$

In unseren Solen lag die H-Ionenkonzentration zwischen p_H 1,5 und 4,5.

Für die Versuche verwendeten wir ein Vanadinpentoxydsol, welches über drei Wochen gealtert war, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt ist. Bei der Alterung bilden sich nadelförmige Kristallite von V_2O_5, welche beim Strömen gleichgerichtet werden und das Sol strömungsdoppelbrechend machen. Die bevorzugte Bildung dieser Nädelchen erklärt sich aus der besonderen Gitterstruktur des Vanadinpentoxyds. Das V_2O_5-Gitter besteht aus verzerrten VO_4-Tetraedern. Jedes V-Atom ist von 4 O-Atomen umgeben, von denen 3 gleichzeitig je einem benachbarten Tetraeder angehören. Durch die besonders dichte Atomanordnung in der Kettenrichtung wird die Bevorzugung des Kristallwachstums in dieser Richtung verständlich. Es bilden sich lange VO_4-Ketten. Nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen enthält das Sol 2,7 mμ dicke Kristallnadeln von V_2O_5, welche eine Länge von 20—100 mμ besitzen[5]).

*) W. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1098 (1904).

[5]) A. Frey-Wissling u. Mühlenthaler, Prisma **1946**, Nr. 5; H. Gessner, Kolloid-Z. **88**, 213 (1924); J. Turkewich u. Hillier, Analyt. Chem. **21**, 475 (1949); K. Huber u. Zbinden, Z. anorg. Chem. **258**, 188 (1949).

Die Darstellung der Sole von Hg-sulfosalizylsäure[6]), von Graphitsäure[7]) und Eisenoxyd[8]) sowie der Seifen[9]) ist an anderer Stelle beschrieben worden. Benzopurpurinsol wird aus dem erhältlichen Präparat nach Entfernen der beigemengten Elektrolyte oder aus dem Benzopurpurin zur Analyse dargestellt.

Meßmethoden der Doppelbrechung

Für die Messung der Doppelbrechung wurden zwei verschiedene Geräte benutzt. Das Polariskop, welches früher beschrieben wurde[6]), diente zu qualitativen Untersuchungen.

Im Polariskop zeigt ein ionotropes Gel durch die gleichmäßige Anordnung der anisotropen Teilchen das Achsenkreuz eines einachsigen doppelbrechenden Kristalles. Das Vorzeichen der Doppelbrechung bestimmt man mit dem Gips Rot I.

Für eine quantitative Messung der Richtwirkung verschiedener Ionen wurde der Kompensator nach Berek[10]) in einem Polarisationsmikroskop verwendet.

Bei der Messung wurde mit einer 50-fachen Vergrößerung gearbeitet. Als Lichtquelle diente eine Mikroskopierlampe mit 6 V und 5 Amp. Diese lieferte weißes Licht mit einem Schwerpunkt bei der Wellenlänge von etwa 570 mμ Das Objekt befand sich in dünner Schicht in Glasschalen von stets gleichem Durchmesser von 3,6 cm. Die Schalen wurden durch Aufkitten von Glasringen von 1 cm Höhe auf spannungsfreien, planparallelen Glasplatten hergestellt, nachdem die Glasplatten zuvor auf optische Isotropie geprüft waren. Mit dem Kompensator wurden jeweils bei jedem Gel drei Messungen ausgeführt und davon der Mittelwert gebildet. Aus den Ablesungen an der Kompensatorteilung für die beiden Einstellungen a und b ergibt sich der Drehungswinkel i als halbe Differenz $i = \frac{a-b}{2}$ und daraus mit der Eichtabelle der gesuchte Gangunterschied $\gamma\lambda$ in mμ. Bei bekannter Dicke d des untersuchten Objekts läßt sich also der Betrag der Doppelbrechung nach der Formel bestimmen:

[6]) H. Thiele u. H. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948).

[7]) H. Thiele, Z. anorg. Chem. **190**, 146 (1930).

[8]) H. Thiele u. H. Lück, Z. Naturforsch. **3b**, 393 (1948).

[9]) H. Thiele, Kolloid-Z. **112**, 73 (1949).

[10]) F. Rinne u. M. Berek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop (Leipzig 1934).

$$n' - n'' = \frac{\gamma \lambda}{d}$$

In die Schalen wurden stets 2 cm³ des Soles verschiedener Konzentration hineinpipettiert. Die Schichtdicke war somit konstant und betrug 0,75 mm. Bei einem Sol von 0,5% beträgt dann die Schichtdicke an festem V_2O_5 d = 263 mμ.

In die Mitte der Schale wurde wie anfangs erwähnt der Elektrolyt in Form eines kleinen Kristalles oder eines Tropfens der Lösung gegeben. Wir verwandten meist Kristalle, um ein größeres Konzentrationsgefälle als mit gelöster Substanz zu erreichen. Die Schalen wurden in einem dunklen, temperaturkonstanten Raum bei 20° C bedeckt 14 Stunden sich selbst überlassen. Der vom Elektrolyt ausgehende Ionenstrom richtet die Fibrillen oder Lamellen des Sols und bildet mit einer Geschwindigkeit von im Mittel 1 mm/h ein doppelbrechendes Gel.

Der maximale Fehler der Messung ist abhängig von der Stärke der Doppelbrechung und beträgt bei den höheren Werten ± 5% und bei niederen Werten ± 20%. Alle Messungen wurden häufig wiederholt und ergaben innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbare Werte.

Einfluß der Ionen

a) Richtwirkung der Gegenionen

Daß verschiedene Elektrolyte eine verschieden starke Ausrichtung veranlassen, war bereits festgestellt. Aus den qualitativen Versuchen konnte man entnehmen, daß eine bestimmte Gesetzmäßigkeit der Ionen in Bezug auf ihre Stellung im periodischen System und ihre Wertigkeit für die Ionotropie vorliegt. Wir untersuchten zunächst die Richtwirkung einwertiger Ionen auf das Vanadinpentoxydsol. Da anzunehmen war, daß auch das Nebenion, wenn auch geringeren, Einfluß auf die Richtwirkung haben würde, wurde für eine jede Meßreihe stets das gleiche Nebenion beibehalten.

Es wurden Reihenversuche mit Solkonzentrationen von 0,1% V_2O_5 bis 0,9% V_2O_5 angestellt. Als Gegenionen wurden zunächst die einfachen kugelförmigen Ionen der Alkalien Li, Na, K, Rb und Cs gewählt. Als Nebenion diente jeweils Chlorid. Mit dem Kompensator wurde im Polarisationsmikroskop die Stärke der Doppelbrechung als Gangunterschied $\gamma\lambda$ in mμ in den durch diese Gegenionen bei den verschiedenen Solkonzentrationen gebildeten ionotropen Gelen bestimmt. Die Meßergebnisse sind in der graphischen Darstellung Abb. 2 wiedergegeben.

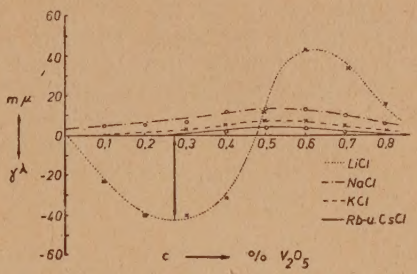


Abb. 2 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration. V_2O_5 mit einwertigen Gegenionen

Auf der Abszisse sind die Werte für die Solkonzentration in Prozenten und auf der Ordinate der gemessene Gangunterschied $\gamma\lambda$ in mμ aufgetragen.

Die gleichen Versuche wie bei den einwertigen Gegenionen wurden auch an den Erdalkalien und anderen zweiwertigen sowie einigen dreiwertigen Gegenionen durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in den graphischen Darstellungen Abb. 3 und 4 wiedergegeben.

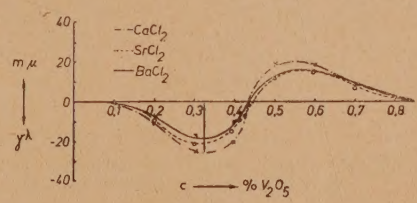


Abb. 3 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration. V_2O_5 mit zweiwertigen Gegenionen

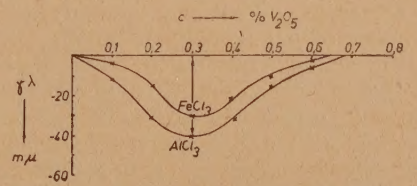


Abb. 4 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration. V_2O_5 mit dreiwertigen Gegenionen

Aus den Abbildungen geht hervor, daß die Stärke der Doppelbrechung ionotroper Gele des V_2O_5 nicht linear von der Solkonzentration abhängt, sondern eine Funktion höherer Ordnung ist. Zunächst interessiert nur der Wert der maximalen Ausrichtung Δ, gemessen als Gangunterschied $\gamma\lambda$ in mμ. Auf die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Solkonzentration wird später eingegangen. Die Pfeile in den Abbildungen 2, 3 und 4 zeigen diese Werte der maximalen Ausrichtung.

Man sieht aus den Meßwerten, daß die Gegenionen, welche nur eine positive Doppelbrechung verursachen, ihr Maximum bei einer Solkonzentration von 0,5—0,6% V_2O_5 haben, während bei denen mit nur negativer Doppelbrechung das Maximum der Doppelbrechung bei etwa 0,25—0,3% V_2O_5 liegt. Ionen, welche sowohl positiv wie auch negativ doppelbrechende Gele entstehen lassen, zeigen bei beiden Konzentrationen ein Maximum, sowohl bei 0,3% wie auch bei 0,6% V_2O_5.

Haben wir die Beziehungen der Gegenionen auf das Vanadinpentoxydsol als Kolloid*anion* betrachtet, so lag es nahe, den Einfluß der Gegenionen auf ein Kolloid*kation* zu untersuchen. Hierfür wurde das positive geladene Eisenoxyd verwendet. Als Gegenionen dienten F, Cl und Br, während Kalium als Nebenion beibehalten wurde. Mit Jodid erhielten wir keine brauchbaren Werte, weil Jodion die Mizellen auflöst und das Gel verflüssigt. In Abb. 5 sind die Meßwerte mit KF, KCl und KBr am Eisenoxydsol wiedergegeben.

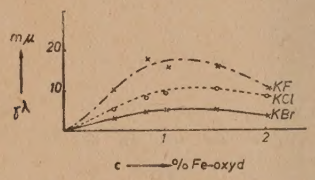


Abb. 5 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration. Eisenoxyd mit einwertigen Gegenionen

Es zeigt sich, daß wie erwartet die Ionen von Fluor, Chlor und Brom (Abb. 5) eine gleiche Reihe bilden wie die Alkali-Ionen beim Vanadinpentoxydsol (Abb. 2).

Auch bei anderen Solen findet man die lyotropen Reihen. Bei der Hg-sulfosalizylsäure muß man bestimmte Gegenionen und Nebenionen auswählen, denn Alkaliionen ergeben weiche Gele, so daß die Messung Schwierigkeiten bereitet. Halogenide sind nicht anwendbar, weil sie das Gel verflüssigen. Dagegen eignen sich die Erdalkali-Ionen. Als Nebenion wurde Nitrat gewählt und beibehalten. Wie Abb. 6 zeigt, finden wir die gleiche Reihenfolge der Ionen auch bei der Hg-sulfosalizylsäure.

Im Gegensatz zum Vanadinpentoxydsol hat man hier keine Umkehr, sondern ein Ansteigen der Doppelbrechung mit zunehmender Solkonzentration. Es zeigt sich in der maximalen Ausrichtung der gleiche Einfluß wie beim Vanadinpentoxydsol, nämlich die Reihe Ca > Sr > Ba.

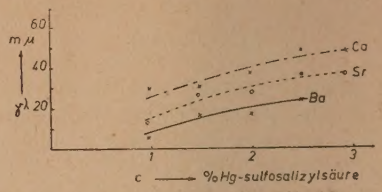


Abb. 6 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration. Hg-sulfosalizylsäure mit zweiwertigen Gegenionen

Beim Sol des Benzopurpurins sind die Möglichkeiten der Untersuchung dadurch eingeschränkt, daß alle zwei- und höherwertigen Ionen undurchsichtige Farblacke bilden. In der Reihe der Alkali-Ionen ist deutlich zu erkennen, daß die Doppelbrechung wie beim Vanadinpentoxydsol vom Li über das Na zum K abnimmt.

Seifensole ergeben mit fast allen Elektrolyten weiße undurchsichtige Gele. Nur die Hydroxyde vom Li und Na bilden durchscheinende ionotrope Gele, KOH verflüssigt.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß die ionotrope Wirkung unabhängig von der Art des Kolloids mit abnehmendem Ionenradius ansteigt.

b) Einfluß der Nebenionen

Nachdem der Einfluß der Gegenionen auf einige Sole festgestellt war, wurden Messungen ausgeführt, um den Einfluß der Nebenionen zu bestimmen.

Für diese Versuche wurde das Gegenion Natrium stets beibehalten und das Nebenion geändert. Geeignet sind die Halogene, denn sie bilden wie die Alkalien eine natürliche Gruppe. Abb. 7 gibt die Daten für eine Meßreihe wieder.

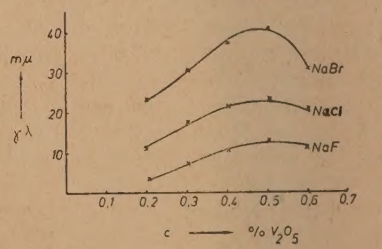


Abb. 7 Ionotrope Doppelbrechung und Solkonzentration. V_2O_5 mit einwertigen Nebenionen

Die Reihenfolge der richtenden Wirkung der Nebenionen ist Br > Cl > F. Jodid verändert das Vanadinpentoxydsol und ist daher fortgelassen.

Bei der Hg-sulfosalizylsäure wurde der Einfluß des Nebenions nur qualitativ erfaßt, weil die Halogenide, die sich für eine

Meßreihe eignen würden, die Solteilchen auflösen. Halbquantitativ ist folgende Nebenionenreihe geprüft und gefunden worden: $SO_4 > NO_3 > CH_3(COO)$. Sulfat richtet die Solteilchen bei gleichem Gegenion stärker aus als Nitrat oder Azetat. Diese Ionen können zwar nicht mehr als kugelförmig angesehen werden, aber ihr mittlerer Parameter nimmt bei Zugrundelegung der Ionenleitwerte zu, wenn die Ausrichtung zunimmt.

c) Ionenradius

Wie vorher erwähnt[1]), richten die Ionen zunächst die Mizellen aus und koagulieren sie danach zum Gel. Um eine quantitative Formulierung des Vorgangs der Ausrichtung durch Ionen zu bekommen, lag es nahe, die bekannten Gleichungen der langsamen Koagulation auf ihre Anwendbarkeit für die Ionotropie zu prüfen.

v. Smoluchowski[11]) hat für die Wahrscheinlichkeit der perikinetischen Koagulation folgende Formulierung angegeben:

$$W = 4 \cdot \pi \cdot A \, D_r$$

worin W = Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes der Teilchen bei der Flockung
A = Attraktionsradius
D_r = Diffusionskoeffizient sind.

$$D_r = \frac{RT}{N_L \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

Es bedeuten hierin
R = Gaskonstante = $8{,}3149 \cdot 10^7$
T = absolute Temperatur
N_L = Loschmidt-Zahl = $6{,}0227 \cdot 10^{23}$
η = Viskosität
r = Radius der Teilchen

Von H. Müller[12]) ist diese Koagulationstheorie auf polydisperse Systeme erweitert worden. In den beiden Formulierungen ist der Koagulationsverlauf unabhängig von der Art des zugesetzten Elektrolyten. Demnach wären für die Koagulation nur folgende Größen von Bedeutung: r = Radius des Kolloidteilchens, η = Viskosität und T = Temperatur.

Wo. Ostwald[13]) wies in späteren Arbeiten auf die ungenügende Beachtung des Elektrolyten hin. Er fand, daß hydrophobe Kolloide durch Ionen mit annähernd gleicher Aktivität geflockt werden. Bei hydrophilen Kolloiden macht sich aber der Einfluß der lyotropen Reihe innerhalb der einzelnen Wertigkeitsstufen erheblich bemerkbar. Die lyotrope Reihe oder Hofmeistersche Ionenreihe ist nach abnehmender Adsorbierbarkeit und abnehmendem Flockungsvermögen für die Alkalien: Cs > Rb > K > Na > Li, und für die Erdalkalien: Ba > Sr > Ca > Mg.

Keiner dieser Ansätze für die Koagulation ist für die Erklärung der Ionotropie anwendbar. Nach unseren Messungen hängt die Stärke der Richtwirkung zunächst von der Art der Gegenionen ab, und dann von der Art der Nebenionen. Charakteristische Größen der Ionen sind ihr Radius und ihre Ladung. Wir betrachten zunächst den Ionenradius und sehen in den angeführten Meßreihen vom Vorzeichen der Doppelbrechung ab, indem wir nur die absolute Größe der maximalen Ausrichtung verwenden, und finden eine einfache Beziehung zwischen der Ausrichtung und dem Radius des jeweiligen Gegenions. Die Beziehung zwischen dem Ionenradius auf der Abszisse in Å und der Stärke der richtenden Wirkung $\gamma\lambda$ in mμ auf der Ordinate ist für die Alkalien und Erdalkalien am Vanadinpentoxydsol in Abb. 8 wiedergegeben. Chlorid wurde stets als Nebenion beibehalten. Tabelle 1 gibt Werte für weitere Elektrolyte.

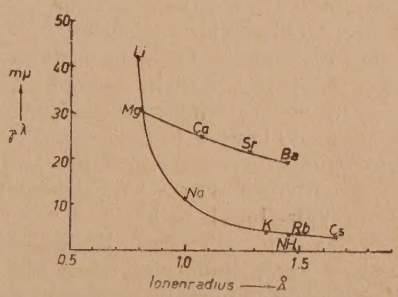


Abb. 8 Maximale ionotrope Doppelbrechung und Radius der Gegenionen beim V_2O_5

Der Ausrichtungsgrad nimmt demnach für die Alkalien in folgender Reihe ab: Li > Na > K > NH_4 > Rb > Cs und für die Erdalkalien in der Reihe: Mg > Ca > Sr > Ba. Anders ausgedrückt: Der Grad der Ausrichtung steigt mit abnehmendem Ionenradius oder zunehmender Ionenhydratation — ganz im Gegensatz zur Adsorbierbarkeit und flockenden Wirkung. Die richtende Wirkung der Ionen bildet eine entgegengesetzte Reihe zur Reihe der Adsorbierbarkeit und den Flockungswerten der Ionen. Daraus geht hervor, daß nicht

[11]) v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. **92**, 129 (1918).
[12]) H. Müller, Kolloid-Beih. **26**, 257 (1923).
[13]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **88**, 1 (1939).

die Adsorbierbarkeit und nicht die flockende Wirkung für die Ausrichtung ursächlich ist, sondern eine andere Größe, auf welche die folgende Überlegung führt.

Tabelle 1

Radius des Gegenions r_G in Å und maximale Richtwirkung Δ in mμ beim V_2O_5-Sol.

Salz	r_G	Δ in mμ	Salz	r_G	Δ in mμ
LiCl	0,78	44	$SrCl_2$	1,27	23
LiBr	0,78	88	$Sr(NO_3)_2$	1,27	22
Li_2SO_4	0,78	94	$BaCl_2$	1,43	18
NaCl	0,98	11	$Ba(NO_3)_2$	1,43	18
$NaNO_3$	0,98	13	$CuCl_2$	0,96	14
Na_2SO_4	0,98	10	$ZnCl_2$	0,83	22
KCl	1,33	4	$CdCl_2$	1,03	21
KJO_3	1,33	3	$MnCl_2$	0,91	20
K_2SO_4	1,33	7	$AlCl_3$	0,57	43
NH_4Cl	1,43	4	$Al_2(SO_4)_3$	0,57	51
RbCl	1,49	3,5	$Y(NO_3)_3$	1,06	21
CsCl	1,65	3	$La(NO_3)_3$	1,22	12
$BeCl_2$	0,34	28	$CeCl_3$	1,18	8
$BeSO_4$	0,34	41	$Ce(NO_3)_3$	1,18	12
$MgCl_2$	0,78	31	$FeCl_3$	0,67	30
$CaCl_2$	1,06	26	$Th(NO_3)_4$	1,10	20
$Ca(NO_3)_2$	1,06	28	$ZrOCl_2$	0,87	51

Für den Vorgang der Ausrichtung wird eine gewisse Zeit gebraucht. Ionen mit großem Radius haben eine kleine Hydrathülle. Sie werden stark adsorbiert, flocken stark und können die Teilchen in der kurzen Zeit der Einwirkung nicht ausrichten. Dagegen verlangsamt die große Hydrathülle der Ionen mit kleinem Radius den Vorgang der Flockung und begünstigt den Vorgang der Ausrichtung. Das hydratisierte Ion flockt die Mizellen langsamer. Es wird an der Vereinigung mit den Kolloidteilchen durch seine Hydrathülle gehindert. Bei gleicher Ladung und gleicher Wertigkeit richten die Ionen mit kleinem Radius wie Lithium und Magnesium stärker aus als solche mit großem Radius wie Cäsium und Barium. So richtet Ca-Ion stärker aus als Sr, und dieses stärker als Ba.

Diese Regel für die Richtwirkung der Ionen gilt unabhängig von der Art des Kolloids, denn sie läßt sich beim Eisenoxydsol bestätigen. Für Eisenoxydsol als Kolloidkation müssen als Gegenionen Anionen gewählt werden. Man findet hier die gleiche Gesetzmäßigkeit von Ionenradius und ionotroper Wirkung. Ionen mit kleinem Radius wie Fluorid richten stärker als Ionen mit größerem Radius wie Chlorid, und dieses wieder stärker als Bromid, wenn man das gleiche Nebenion beibehält; als solches wurde Kalium gewählt. In Abb. 9 sind die Meßwerte graphisch dargestellt.

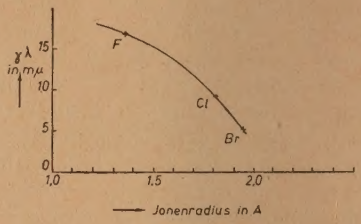


Abb. 9 Maximale ionotrope Doppelbrechung und Radius der Gegenionen beim Eisenoxyd

Auch an der stark hydrophilen Hg-sulfosalizylsäure läßt sich dieser Einfluß des Ionenradius auffinden. Wir haben für die Versuche mit Hg-sulfosalizylsäure die Erdalkalinitrate verwendet. Erdalkali-Ionen richten hier in der gleichen Reihenfolge wie beim V_2O_5-Sol, nämlich Ca > Sr > Ba (Abb. 10).

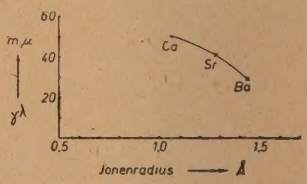


Abb. 10 Maximale ionotrope Doppelbrechung und Radius der Gegenionen bei Hg-sulfosalizylsäure.

Bei den Nebenionen findet man einen umgekehrten Einfluß des Ionenradius wie bei den Gegenionen. Je größer der Radius des Nebenions ist, desto stärker wird das Kolloidion vom Gegenion ausgerichtet. Die Nebenionen entlasten das Kolloidion bei der Flokkung durch das Gegenion. Dieser Ionenpaareffekt oder Entlastungseffekt ist umso größer, je kleiner die Hydrathülle des Nebenions, oder umso größer sein Radius ist. Der Einfluß des Nebenions bei der Bildung ionotroper Gele wurde am Vanadinpentoxydsol in Meßreihen bestimmt (Abb. 11).

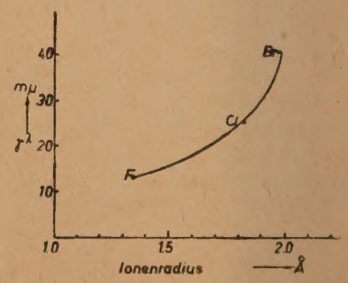


Abb. 11 Maximale ionotrope Doppelbrechung und Radius der Nebenionen beim V_2O_5.

Zusammengefaßt ist aus diesen Meßergebnissen zu ersehen, daß die Größe des Ionenradius einen entscheidenden Einfluß auf den Ausrichtungsgrad der anisotropen Teilchen hat. Das gilt gleichermaßen für Gegenionen und Nebenionen. Nun bietet die Frage nach der genauen Größe der Ionenradien in Lösungen einige Schwierigkeiten. Die von uns verwendeten Werte für die Ionengröße entstammen Messungen aus der Röntgenanalyse von Kristallen. Die Ionengröße in Lösungen ist von diesen Werten verschieden. Für uns ist zunächst nur das Verhältnis der Ionenradien zueinander von Bedeutung. Nach Fajans[14]) und Born[15]) bestehen in dem Verhältnis der Ionenradien zueinander in Kristallen einerseits und in Lösungen andererseits nur geringe Unterschiede. Wir haben daher die Werte der Ionenradien nach V. M. Goldschmidt[16]) zugrunde gelegt*). Aus den Messungen ergibt sich, daß die richtende Wirkung der Gegenionen größer ist, wenn die Flockung und die Gelbildung durch die Hydrathülle der Ionen gehemmt werden. Diese Gesetzmäßigkeit gilt für die Ionen der Alkalien Li > Na > K > Rb > Cs, für die Erdalkalien Mg > Ca > Sr > Ba und für die Halogenide F > Cl > Br.

Bei der Flockung ziehen sich das Kolloidion und das Gegenion an und werden durch die Vereinigung entladen. Bei der gegenseitigen Anziehung zwischen einem Ion und einem Dipol herrscht die Energie

$$P' = -\frac{e_0 \cdot \mu_0}{r^2 \cdot \varepsilon}$$

worin e_0 = Ladung des Ions
μ_0 = Dipolmoment der Dipolmizelle
r = Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte voneinander
ε = Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums

Diese Formel gilt aber nur, wenn das Kolloidteilchen ein Dipol ist. Wie später erwähnt, müssen die anisotropen Kolloidteilchen auf Grund ihres optischen und elektrischen Verhaltens als Multipole angesehen werden. Dipole würden ein anderes Bild ergeben, da sie sich parallel zum Feld einstellen müssen. Für einen Quadrupol ist die Coulombsche Energie[17]):

$$P'' = -\frac{e_0 \cdot \mu_1}{r^3 \cdot \varepsilon}$$

und für einen Oktupol:

$$P''' = -\frac{e_0 \cdot \mu_2}{r^4 \cdot \varepsilon}$$

Die Coulombsche Energie wird umso größer, je kleiner der Abstand der Ladung ist. Der Abstand kann als die Summe der Radien der Wirkungssphäre von Kolloidion und von Gegenion aufgefaßt werden.

Stern[18]) bezieht in die Wechselwirkung zwischen Gegenion und Kolloidion außer der Coulombschen Energie auch noch die Hydratationsenergie mit ein. Da die Coulombsche Energie die Anlagerung des entgegengesetzt geladenen Ions begünstigt, muß die Hydratationsenergie hemmend wirken, da beide Energien entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

Nach Pauli[19]) lockern die einwertigen Ionen mit großem Radius und die höherwertigen Nebenionen die diffuse Doppelschicht auf, und vermindern die in Kolloidionen wirkenden interionischen Kräfte. Die Nebenionen werden aus der Umgebung der Kolloidionen stärker verdrängt. Sie üben aber ihrerseits Anziehungskräfte auf die Gegenionen aus, welche sie um sich sammeln. Auf diese Weise würden die Kolloidionen entlastet werden.

Wir nehmen an, daß der Einfluß des Dispersionsmittel Wasser bisher zu wenig berücksichtigt wurde. Kolloidteilchen und Ionen beeinflussen die Assoziationsgleichgewichte des Wassers stärker als bisher angenommen wurde.

Frühere Untersuchungen[8]) hatten ergeben, daß die Kolloidteilchen des Vanadinpentoxydsols sich bei Ionendiffusion wie Multipole im inhomogenen Feld verhalten, und ihre ionotrope Ausrichtung durch die Beweglichkeit der Ionen bestimmt wird. Die Ionenbeweglichkeit hängt aber von dem Radius der Ionen ab. Somit ist der Ionenradius der eigentlich tiefere Grund.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei kleinem Radius des Gegenions, d. h. bei großer Hydrathülle, die Richtkraft der Ionen am größten ist. Da aber mit einem Gegenion gleichzeitig ein Nebenion einwirkt, muß auch dieser Einfluß der Nebenionen berücksichtigt werden. Nebenionen mit kleinem Radius werden das Kolloidteilchen teilweise dehydratisieren um sich eine Hydrathülle zu bilden.

[14]) K. Fajans, Naturw. **165** (1923).
[15]) M. Born, Z. Physik **1**, 45 (1920).
[16]) J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Berlin 1948).
[17]) G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie (Wiesbaden 1948) 103 f.
*) Nach Rücksprache mit Herrn Prof. Goubeau und Herrn Prof. Klemm kann dies ohne Bedenken geschehen.

[18]) O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).
[19]) W. Pauli u. E. Valko, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929) 141 f.

Ein Elektrolyt wie LiBr aus einem Gegenion mit kleinem Radius und einem Nebenion mit großem Radius wird demnach eine Mizelle stärker ionotrop ausrichten als ein Elektrolyt wie CsF mit großem Gegenion und kleinem Nebenion. Die Art der gegenseitigen Beeinflussung von Kolloidion K, Gegenion G und Nebenion N ist in der Abb. 12 schematisch wiedergegeben.

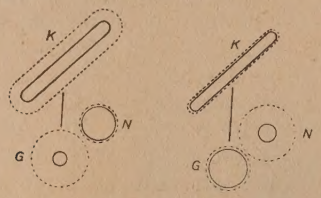


Abb. 12 Gegenseitige Beeinflussung der Hydratation von Kolloidion K, Gegenion G und Nebenion N

Auf der linken Seite der Abb. 12 sind Kolloidion und Gegenion stark hydratisiert, während das Nebenion mit großem Radius schwach hydratisiert ist. Hier ist die ionotrope Wirkung groß, und die flockende Wirkung gering. Bekannt ist die starke quellende Wirkung von LiSCN mit kleinem Kation und großem Anion auf Kolloidanionen wie etwa Zellulose. Im rechten Bild werden die Wasserdipole hauptsächlich von dem Nebenion angezogen, so daß das gleichsinnig geladene Kolloidion nur eine kleine Hydrathülle besitzen kann. Hier ist der ionotrope Effekt klein. Unberücksichtigt bleibt noch der Einfluß der beiden Ionen und des Kolloidions auf die Quarz- und Trydymitstruktur der aggregierten Wassermoleküle[20]).

Wir greifen aus den Meßergebnissen als einfachste die Kurven für die Alkalien als Gegenionen und Halogenide als Nebenionen zum Vanadinpentoxydsol heraus, weil diese Ionen kugelförmig sind und eine einfache Ladung haben. Die Werte der Abb. 8 und 11 übertragen wir in ein doppeltes Logarithmensystem und erhalten die Geraden der Abb. 13.

Bezeichnen wir die maximale ionotrope Ausrichtung mit Δ, so ergibt sich für die Gegenionen folgende logarithmische Funktion:

$$\log \Delta = -4 \log r_G + \log A$$

oder

$$\Delta = \frac{1}{r_G{}^4} \cdot A$$

Für die Nebenionen finden wir

$$\log \Delta = 3 \log r_N + \log B$$

[20]) A. Eucken, Z. Elektrochem. **51**, 6 (1948).

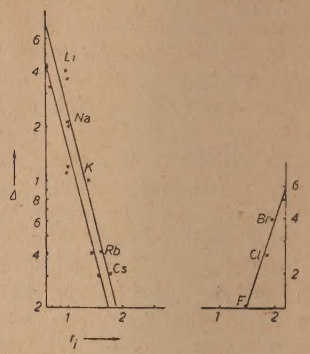


Abb. 13 Lineare Abhängigkeit des Logarithmus der ionotropen Doppelbrechung Δ vom Logarithmus des Radius der Gegenionen (links) und der Nebenionen (rechts) r_i

oder

$$\Delta = r_N{}^5 \cdot B$$

worin r_G = Radius des Gegenions,
r_N = Radius des Nebenions und
A und B = Konstanten des Sols ~ sind.

Die maximale ionotrope Ausrichtung ist also umgekehrt proportional der 4. Potenz des Radius r_G der Gegenionen und direkt proportional der 3. Potenz des Radius r_N der Nebenionen multipliziert mit einem Solfaktor. Die empirischen Solfaktoren A und B sind für jedes Sol vorher zu bestimmen; sie bleiben für das gleiche Sol konstant. Zwischen beiden Faktoren A und B besteht zunächst keine Beziehung.

Man müßte danach die richtende Wirkung eines beliebigen Gegenions voraussagen können. Dies wurde mit einigen anderen Ionen an verschiedenen Solen bestätigt gefunden.

d. Wertigkeit

Die Coulombsche Energie wächst mit zunehmender Ladung des Ions. Daher sollte die ionotrope Wirkung von Ionen mit höherer Ladung größer sein. Die zweiwertigen Ionen der Erdalkalien mit ihrer höheren Ladung richten in der Tat die Kolloidteilchen stärker aus als die Ionen der einwertigen Alkalien. Die Kurve für die Erdalkalien verläuft oberhalb der Kurve der Alkalien. Die Werte für Zink und Cadmium aus der Nebengruppe fügen sich gut ein.

Man müßte annehmen, daß höherwertige Ionen noch stärker ionotrop wirken, aber die Messungen zeigen, daß die maximale Ausrichtung unter vergleichbaren Bedingungen nicht gleichmäßig mit zunehmender Wertigkeit der Ionen ansteigt. Die Δ-Werte der Erdalkalien liegen zwar höher, aber

schon beim Magnesium und Beryllium finden sich Abweichungen. Auch einige dreiwertige Ionen wie $Fe^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, $Y^{\cdots}$ und $La^{\cdots}$ und einige vierwertige wie $Zr^{\cdots\cdot}$ und $Th^{\cdots\cdot}$ wirken stark ionotrop, meist stärker als einwertige Ionen. Es finden sich aber Unterschiede, welche ohne Annahme weiterer Faktoren nicht in das Bild hineinpassen. Ein solcher Faktor könnte die stärkere hydrolytische Spaltung mehrwertiger Ionen sein. Die untersuchten Sole hatten einen pH-Wert von 1,5—4,0, daher kann die Hydrolyse nicht sehr stark sein. Mit der Ionenaktivität, wie sie bei der Flockung im AK-Satz von Wo. Ostwald angewandt wird, kommt man auch nicht zum Ziel. Wahrscheinlich vereinigt sich bei zu großer Ladung das Ion mit den Kolloidionen so rasch, daß die Zeit für die ionotrope Einwirkung zu klein wird. Verlängert man diese Zeit durch Herabsetzen der Temperatur, so richtet in der Tat das dreiwertige Aluminium stärker aus als das einwertige Lithium, wie demnächst ausführlich beschrieben wird. Daß die verringerte thermische Eigenbewegung der Mizellen dabei keine Bedeutung hat, zeigen die Versuche mit thixotropen Gelen.

Ionenradius und Ladung sind in der Formulierung der Hydratationswärme nach Born[21]) wie sie von Büchner[22]) verwendet wird, als Faktoren enthalten. Danach ist die Hydratationswärme

$$H = \frac{N_L \cdot z^2 \cdot e^2}{2\,r}\,(1 - 1/\varepsilon)$$

worin N_L = Loschmidt-Zahl, z = Ionenladung, e = Elementarladung, r = Ionenradius und ε = Dielektrizitätskonstante sind.

Setzt man die nach dieser Formel errechnete Hydratationswärme H in Beziehung zur maximalen ionotropen Ausrichtung Δ, so bringt das keine bessere Deutung der gemessenen Werte, wie wir feststellen konnten. Die polarisierende Wirkung P eines Ions ergibt sich nach Goldschmidt aus der Ionenladung e und dem Quadrat des Ionenradius r

$$P = \frac{e}{r^2}$$

Wie eine graphische Darstellung zeigt, bringt auch diese Formulierung keine befriedigende Beziehung zwischen Radius, Ladung und ionotroper Wirkung eines Ions.

Allgemein ist die ionotrope Ausrichtung Δ eine Funktion von folgenden Größen:

$$\Delta = f(r_G, r_N, z, c, \delta, \eta, T \ldots)$$

worin r_G und r_N = Radien des Gegenions und des Nebenions, z = Wertigkeit der Ionen c = Solkonzentration, δ = Anisotropiefaktor der Mizellen, η = Viskosität und T = Temperatur sind.

Nachdem bisher die Einwirkung von Ionenradius und Wertigkeit untersucht worden ist, soll in Kürze der Einfluß der Solfaktoren c, δ, η und T behandelt werden. Diese Größen erscheinen in den empirischen Solkonstanten A und B der Gleichungen.

Zusammenfassung

1. Ein Maß für die Ionotropie, die Richtwirkung von Ionen auf anisotrope Kolloide, ist der Betrag der Doppelbrechung des ionotropen Gels als Gangunterschied in mμ unter vergleichbaren Bedingungen.

2. Die richtende Wirkung von Ionen auf anisotrope Kolloide hängt vom Radius und von der Wertigkeit des Ions ab. Mit zunehmendem Radius des Gegenions nimmt die ionotrope Kraft ab.

3. Bei den einwertigen Ionen der Alkalien und der Halogenide ist die richtende Wirkung — gemessen an der maximalen ionotropen Doppelbrechung — umgekehrt proportional der vierten Potenz des Radius vom Gegenion und direkt proportional der dritten Potenz des Radius vom Nebenion und einem empirischen Solfaktor. Je kleiner der Radius des Gegenions oder je größer seine Hydrathülle ist, umso größer ist der ionotrope Effekt. Umgekehrt verhalten sich die Nebenionen: Je größer der Radius des Nebenions ist, umso größer ist die ionotrope Wirkung.

4. Die Ladung der Ionen, ihre Wertigkeit beeinflußt die ionotrope Wirkung. Die zweiwertigen Ionen der Erdalkalien richten die Mizellen stärker aus als die einwertigen Ionen. Bei dreiwertigen und vierwertigen Ionen ließ sich noch keine eindeutige Formulierung finden.

5. Die Beziehung zwischen Ionenradius und Ausrichtung gilt unabhängig von der Art des Kolloids. Außerdem gilt für Kolloidkationen die gleiche Regel wie für Kolloidanionen.

[21]) M. Born, Z. Physik **1**, 45, 231 (1920).
[22]) H. Büchner, Kolloid-Z. **75**, 1 (1936).

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft, Potsdam-Rehbrücke

Zur Chromatographie der löslichen Stärke

Von M. Ulmann (Berlin-Dahlem)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 2. November 1949)

1. Einführung

Durch verschiedene Behandlung lassen sich bekanntlich aus Stärke eine Anzahl von höhermolekularen in Wasser löslichen Stoffen gewinnen. Man hat es hierbei mit Spalt- und Abbauprodukten der Stärke zu tun, die gewöhnlich zu den Gruppen „lösliche Stärke" und „Dextrine" zusammengefaßt werden. Bei weitergehendem Abbau resultieren verschiedene Zucker. Eine einwandfreie Trennung der einzelnen Komponenten der mehr oder weniger hochmolekularen und in wässerigen Lösungen meist in kolloidem Zustande vorliegenden Stärkeabbauprodukte ist nur schwer möglich. Selbst ein Nachweis der einzelnen Bestandteile eines Gemisches von Stärkeabbauprodukten kann mit den üblichen analytischen Mitteln nicht immer eindeutig durchgeführt werden.

Wie gezeigt werden wird, läßt sich ein gewisser Einblick in die hier vorliegenden komplizierten Verhältnisse durch die Methoden der Adsorptionsanalyse, der sogenannten Chromatographie gewinnen. Diese Methoden sind seit ihrer ersten Ausgestaltung durch M. Tswett[1]) zu wichtigen Nachweis- und Trennungsverfahren auf den verschiedensten Stoffgebieten ausgebaut worden[2]). Im Falle der Stärkesubstanzen lag es nahe, diese nach selektiver Adsorption durch ein geeignetes Adsorptionsmittel, mit Hilfe einer Jodlösung näher zu charakterisieren, wie es W. W. Kowalski[3]) bei verschiedenen Glykogenpräparaten unter Verwendung von $CaCO_3$ mit Erfolg getan hat. Auf die Bedeutung der Jodfarbe für die Klassifizierung von Stärkekomponenten braucht nicht besonders hingewiesen zu werden. Insbesondere auf Grund zahlreicher Versuche von M. Samec und Mitarbeitern[4]) steht fest, daß, falls Stärkekomponenten sich in ihrer Jodfarbe unterscheiden, sie auch strukturchemisch verschieden sein müssen. Je nach dem Abbaugrad der Stärke beobachtet man bekanntlich bei Einwirkung von J-JK-Lösung blaue, violette, purpurrote, rotbraune oder gelbe Farbtöne.

Es wurde gefunden, daß man durch Kombination von selektiver Adsorption und Behandlung mit Jodlösung unter geeigneten Versuchsbedingungen ein recht empfindliches Verfahren an der Hand hat, um in kürzester Zeit nähere Einblicke in die Zusammensetzung gegebener Stärkepräparate, soweit sie in Wasser löslich sind, zu gewinnen. Dabei ist von besonderem Vorteil, daß für eine Untersuchung nur minimale Substanzmengen notwendig sind.

2. Al_2O_3 als Adsorptionsmittel

Wie systematisch durchgeführte Versuche gezeigt haben, werden einzelne Komponenten von verkleisterter Stärke durch verschiedene der gebräuchlichen Adsorptionsmittel aus wässerigen Lösungen unter bestimmten Bedingungen selektiv adsorbiert[5]). Schon M. Samec[6]) hatte gefunden, daß aus in Solform gebrachten Stärkefraktionen vorliegende Amylosubstanzen durch Watte stark, Erythrosubstanzen hingegen schwach sorbiert werden. A. Tiselius und L. Hahn[7]) machten von Carboraffin C bei der Trennung von durch Amylase erzeugten niedermolekularen Grenzdextrinen und Zuckern Gebrauch. Es gelangte ein Verdrängungsverfahren zur Anwendung, bei dem als Verdrängungsflüssigkeit Ephedrin diente.

Will man die einzelnen Komponenten von löslicher Stärke auf einer üblichen Adsorptionssäule durch J-JK sichtbar machen, so ist Carboraffin C als Adsorptionsmittel jedoch nicht geeignet und es kommen nur helle Adsorbentien wie Kaolin, Bleicherde, Calciumcarbonat, Talk, Aluminiumoxyd und andere in Betracht. Allen diesen Stoffen ist gemeinsam, daß sie wohl organische Lösungsmittel leicht passieren lassen, bei Vor-

[1]) M. Tswett, C.R. Acad. Sci **129**, 607 (1899) und zahlreiche weitere Arbeiten. Zusammenfassung in „Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt" (Warschau 1910).

[2]) Vgl. u.a. H. Brockmann, Angew. Chem. A. **59**, 199 (1947).

[3]) W.W. Kowalski, Veröff. Akad. Wiss. UdSSR **58**, 1083 (1947); Biochimia **13**, 131 (1948).

[4]) Vgl. M. Samec und M. Blinc, Kolloid-Beih. **30**, 163 (1930).

[5]) Vgl. auch O. Arndt, Kolloid-Beih. **7**, 212 (1915).

[6]) M. Samec, Kolloid-Beih. **33**, 103 (1931); vgl. auch C. Tanret, C.R. Acad. Sci. **158**, 1353 (1914).

[7]) A. Tiselius, Kolloid-Z. **105**, 101 (1943); A. Tiselius und L. Hahn, Kolloid-Z. **105**, 177 (1943).

liegen wässeriger Lösungen jedoch derart verändert werden, daß ihre Filtrierschicht nur eine sehr zeitraubende Filtration zuläßt, wenn nicht gar ein Passieren der wässerigen Lösung unmöglich macht[8]). Hin und wieder wird empfohlen, zur Umgehung dieser Schwierigkeiten bei Vorliegen wasserlöslicher Stoffe bei der Adsorptionsanalyse als Lösungsmittel Gemische von Wasser mit Alkohol oder Azeton zu verwenden. Bei Stärkesolen kommen diese Gemische jedoch nicht in Betracht, da verschiedene Anteile der Stärke hierin mehr oder weniger unlöslich sind und ausflocken.

Für die Filtration wässeriger Stärkelösungen hat sich noch das Aluminiumoxyd nach Brockmann (Merck) als am geeignetsten erwiesen. Aber auch hier macht der Filtrationsvorgang bei höher konzentrierten Lösungen häufig Schwierigkeiten. 1 proz. Stärkelösungen lassen sich durch eine 20 cm hohe Adsorptionssäule bei Wasserstrahlpumpenvakuum nicht hindurchsaugen. Für 20 ccm 0,5 proz. Lösungen gebraucht man etwa 40 Min., eine Zeitspanne, die praktisch nicht tragbar ist. Versuche durch Beimischung von Seesand zum Al_2O_3 eine leichtere Filtrierbarkeit zu erzielen, befriedigten ebenfalls nicht. Diese Versuche wurden mit jeweils 5 ccm einer 0,25 proz. Stärkelösung durchgeführt unter Verwendung einer 10 cm hohen Adsorptionssäule (Innendurchmesser des Glasrohres 8 mm). Wie die Angaben der Tabelle 1 zeigen, erleichtert ein Sandzusatz bis zu 50 % zum Al_2O_3 die Filtrationsgeschwindigkeit nur wenig. Erst bei mehr Sand, z. B. bei einem Verhältnis von Al_2O_3 : Sand = 1 : 3 hat man praktisch annehmbare Filtrationsgeschwindigkeiten.

Tabelle 1

Filtrationsgeschwindigkeit durch ein Al_2O_3-Seesand-Gemisch in Minuten (Wasserstrahlpumpenvakuum)

Al_2O_3 : Sand	H_2O 10 ccm	Stärkelösung (0,25%) 5 ccm	H_2O 10 ccm
100 : 0	2′	6′	25′
	2′	6,5′	26′
75 : 25	2′	7′	26′
	1,5′	6,5′	24′
50 : 50	1,5′	6′	21′
	2′	6	22′
25 : 75	1′	1,5′	5′
	1′	2′	6′
15 : 85	1′	1′	2′
	1′	1′	2′
0 : 100	1′	1′	1′
	1′	1′	1′

Bei der anschließenden Behandlung der Adsorptionssäule mit Jodlösung erscheinen die Übergänge der einzelnen Farbschichten jedoch bei Al_2O_3-Sand so undeutlich und verwaschen, daß solche Gemische praktisch nicht zu verwerten sind. Es ist daher vorteilhafter bei der Untersuchung von löslichen Stärkeprodukten von verdünnteren Lösungen auszugehen. Bei 0,1-proz. Lösungen dürften sich nur in Ausnahmefällen Filtrationsschwierigkeiten ergeben.

Falls solche 0,1proz. Stärkelösungen zur Untersuchung gelangen, so wendet man am besten etwa 20—30 cm lange Glasrohre von 8 mm Innendurchmesser an. Notwendige Lösungsmenge 5 ccm, d. h. man benötigt für eine Bestimmung 0,005 g Substanz. Die Glasrohre werden unten mit einem Wattepfropfen (1 cm hoch) verschlossen, auf den 5—6 g Al_2O_3 (nach Brockmann) kommen. Länge der Adsorptionssäule etwa 12—13 cm. Die Anordnung setzt man in üblicher Weise auf eine Saugflasche. Es wird mit der Wasserstrahlpumpe angesaugt und nach Durchgießen von 10 ccm Wasser 5 ccm der zu untersuchenden Stärkelösung daraufgegeben und anschließend mit 5 ccm Wasser nachgewaschen. Zur Sichtbarmachung der durch Al_2O_3 adsorbierten Stärkekomponenten genügen 1,0 ccm einer n/10 J-JK-Lösung. Überschüssiges Jod wird durch 10 ccm Wasser herausgespült. Zu beachten ist, daß die Oberfläche der Adsorptionssäule insbesondere beim Saugen mit der Wasserstrahlpumpe nicht trocken wird, andernfalls lassen sich reproduzierbare Chromatogramme nicht erhalten.

Man beobachtet blau bis violett gefärbte Zonen von verschiedener Höhe in Abhängigkeit vom vorliegenden Stärkepräparat. Auf die oberste meist schmale dunkelblaue Zone folgt eine hellblaue längere und schließlich eine hellviolette Zone. Wie zu erwarten war, werden erst die leichter adsorbierbaren Amylosubstanzen (blau) und darauf die Erythrosubstanzen (violett) adsorbiert. Die Zonengrenzen sind nicht immer scharf, aber doch eindeutig. Ein schärferes Hervortreten der Zonengrenzen läßt sich durch Nachwaschen der Stärkelösung mit 30 ccm Wasser, ein sogenanntes Entwickeln, wie es in zahlreichen Fällen mit Erfolg angewandt worden ist, nicht erreichen.

Versuche, in umgekehrter Reihenfolge zu arbeiten, indem als erstes die J-JK-Lösung durch die Al_2O_3-Säule gegeben wird und darauf die Stärkelösung, ergaben keine verschiedenfarbige Zonenbildung. Man erhält durch 5 ccm einer 0,1 proz. Stärkelösung nur oben eine 0,9 mm hohe dunkelblaue Schicht, weiterhin bleibt die Säule farblos, da das Jod durch das Lösungswasser der Stärkelösung herausgespült wird. Anschließende J-Durchgabe läßt unterhalb der dunkelblauen Zone eine hellblaue und hellviolette Zone hervortreten. Größere Mengen an Lösung oder höhere Konzentrationen geben natürlich höhere dunkelblaue Farbzonen, so daß sich hier eine

[8]) Vgl. W. Koschara, Hoppe-Seyler, Z. physiol. Chem. **239**, 89 (1936).

Möglichkeit bietet, zu einer schnell ausführbaren und wenig Material erforderlichen Konzentrationsbestimmungsmethode für Stärke zu kommen, zum mindesten zu einer Bestimmungsmethode der Konzentration der mit Jod Dunkelblaufärbung gebenden Komponente.

Es wurde auch versucht, eine durch einige Tropfen Jodlösung blau gefärbte Stärkelösung durch eine Al_2O_3-Säule zu geben. Die Jodstärkelösung passierte die Al_2O_3-Schicht nur langsam und nur am oberen Ende bildete sich eine dunkelblaue Zone, während das übrige Al_2O_3 nur einen schwach bläulichen Schimmer zeigte.

3. Chromatogramme verschiedener Stärkesole

Wichtig bei Vergleichsversuchen ist, daß das zur Herstellung von Stärkesolen verwendete Wasser stets von der gleichen Beschaffenheit ist. Für die bei vorliegender Untersuchung benutzten 0,1proz. Lösungen wurden stets 0,1 g mit 10 ccm kaltem Wasser angerührte Stärke in 90 ccm kochendes destilliertes Wasser gegeben und 5 Minuten im Sieden gehalten. Nach Abkühlen der verkleisterten Stärke durch Einstellen in kaltes Wasser wird auf 100 ccm aufgefüllt. Es ist bei nicht völlig klaren Stärkelösungen notwendig, dieselben über Nacht ruhen zu lassen, andernfalls erhält man im Chromatogramm eine zu hohe dunkelblaue Zone.

Verwendung von Leitungswasser an Stelle von destilliertem Wasser für die Herstellung der Stärkesole führt zu abweichenden Chromatogrammen. Es ist dieses ein Zeichen für die Empfindlichkeit der Stärke gegenüber den Bedingungen des Lösungsvorganges in Wasser.

In welcher Art die Änderungen des Chromatogrammes einer bestimmten Stärke in Abhängigkeit vom p_H des zur Verkleisterung dienenden Wassers sind, zeigt Abb. 1. Als Versuchsobjekt diente eine käufliche Kartoffelstärke, die ein für zum Teil abgebaute Stärke typisches Chromatogramm gab; in Folgendem als Kartoffelstärke I bezeichnet. Die Einstellung eines bestimmten p_H erfolgte durch Zugabe von HCl beziehungsweise NH_4OH zum für die Stärkesole verwendeten Wasser. Wie ersichtlich, wird die Stärke durch Wasser von niedrigerem pH derart verändert, daß wohl die mit Jod eine dunkelblaue und eine hellblaue Färbung gebenden Komponenten unverändert bleiben, während die eine hellviolette Verbindung gebende Komponente in ihrer Menge zunimmt.

Tabelle 2 bringt als Beispiel vergleichsweise Chromatogramme verschiedener Stärken. Kartoffelstärken zeigen im allgemeinen am oberen Ende der Adsorptionssäule eine

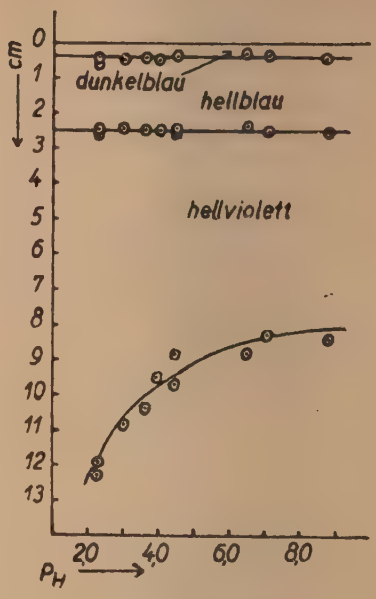


Abb. 1 Sich im Chromatogramm wiederspiegelnde Änderunge der Stärke in Abhängigkeit vom p_H des zur Verkleisterung ve wandten Wassers

0,4 cm hohe dunkelblaue Zone, der eine etwa 3—4 cm hohe hellblaue Schicht folgt während die hellvioletten Farbtöne in ihre Schichthöhe größere Unterschiede zeigen Bei „löslicher Stärke" verschieben sich die

Tabelle 2

Chromatogramme verschiedener Stärkepräparat (0,1%ige Lösungen) auf der unbehandelten Al_2O_3-Säule

Schichthöhe in cm

Präparat	dunkelblau	hellblau	hellviolet	
Kartoffelstärke				
„Superior"	0,4+1,0	2,5	2,1	schwach
„Prima"	0,4	3,2	2,7	„
„Unterprima"	0,4	3,0	3,5	„
„lösliche Stärke"	0,3	4,1	7,0	
Kartoffelstärke I	0,4	2,1	7,0	
Maisstärke	0,3	0,8	Spuren	
Reisstärke	0,7	3,0	Spuren	
Weizenstärke I	0,2	7,0	0,0	
„ II	0,2	6,5	0,0	
„ III	0,3	2,3	9,8	schwach

Farbtöne nach hellblau und hellviolett. Reisstärke und Weizenstärke geben auffallend tief gefärbte, fast schwarzblaue obere Zonen, die meist sehr schmal sind. Eine verschiedenen Behandlungen unterworfene Weizenstärke (I—III) zeigte typisch veränderte Chromatogramme. Auch Dextrinpräparate wurden chromatographisch untersucht. Sie

geben rotbraune bis hellorangerote Zonen. So gab auch ein altes Präparat von „löslicher Stärke", das nach Dextrin roch, oben eine 0,7 cm hohe rotbraune Zone, der eine ganz blasse 10 cm hohe orangerote Zone folgte.

4. Chromatogramme auf der mit HCl behandelten Al_2O_3-Säule

Wie schon häufig gezeigt wurde, können die Adsorptionseigenschaften von Adsorptionsmitteln durch verschiedene Behandlung einschneidend geändert werden. Vorversuche zeigten, daß sich auch Al_2O_3 in seiner Adsorptionsfähigkeit gegenüber Stärke grundlegend ändert, falls es mit Säuren behandelt wird. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind jedoch recht kompliziert und die Änderungen, die eine beispielsweise mit HCl behandelte Säule erleidet, sind wenig übersichtlich. Man erhält beispielsweise verschiedene Ergebnisse je nachdem, ob man das Al_2O_3 in verdünnter HCl aufschlämmt, oder es nach Einfüllen in das Adsorptionsrohr mit HCl behandelt.

Versuche mit Al_2O_3, das mit verschiedenen Mengen 0,15 proz. HCl aufgeschlämmt worden war, auf 5 g Al_2O_3 kamen 10 ccm HCl + 20 ccm H_2O, oder 20 ccm HCl + 10 ccm H_2O oder 30 ccm HCl, ergaben im Adsorptionsrohr Al_2O_3-Säulen, die nach Passieren von Stärkelösung sich im Farbton nur wenig von Chromatogrammen auf unbehandeltem Al_2O_3 unterschieden. Auf eine kurze dunkelblaue Zone folgte eine hellblaue und schließlich eine violette Zone. Letztere waren jedoch um etwa die Hälfte kürzer als im Falle des unbehandelten, schwach basischen Al_2O_3. Der unterste Teil der Säule war durch Jod gelb gefärbt. Diese Gelbfärbung ließ sich auch durch kurze Wasserbehandlung nicht auswaschen, wie es sonst bei der Jodfärbung auf der unbehandelten Säule möglich ist. Mit stärkerer, 3,6 proz. HCl behandeltes und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschenes Al_2O_3 ergibt mit Stärke Chromatogramme, bei denen durch Überlagerung violetter und gelber Farbtöne, braune Färbungen vorherrschen. Für eine praktische Arbeit kommen derartige mit aufgeschlämmtem Al_2O_3 beschickte Adsorptionsrohre auch schon deswegen kaum in Betracht, als bei ihnen der Filtrationsvorgang sehr behindert und öfters eine Stärkefiltration unmöglich ist.

Ganz andersartige Verhältnisse ergeben sich, falls man das Al_2O_3 nach dem üblichen Einfüllen in trockenem Zustande im Adsorptionsrohr mit HCl behandelt, indem man die Säure durch die Al_2O_3-Schicht hindurchsaugt. Anwendung eines derartigen mit HCl behandelten Al_2O_3 ergibt mit Stärke Chromatogramme, die sich grundlegend von den mit der unbehandelten, schwach basischen Säule gewonnenen Chromatogrammen unterscheiden. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Al_2O_3 vor der HCl-Durchgabe mit Wasser angefeuchtet worden war oder nicht. Vor allem fällt auf, daß sich die Reihenfolge der hellblauen und hellvioletten Zone umgekehrt hat. Auf die obere schmale dunkelblaue Zone folgt eine längere graubraune und anschließend eine grüne Zone. Unter bestimmten Bedingungen schließen sich noch hellblau und hellviolett an.

Abb. 2 Chromatogramm einer Kartoffelstärke „Superior" auf mit HCl behandelter (links) und unbehandelter (rechts) Al_2O_3-Säule

Abb. 2 zeigt am Beispiel einer Kartoffelstärke „Superior" den Unterschied ihres Chromatogrammes auf einer mit 10 ccm 0,15 proz. HCl vorbehandelten (links) und auf einer unbehandelten (rechts) Al_2O_3-Säule. Eine Schwarzweißwiedergabe kann natürlich ein in Farben verschiedener Tönungen und Schattierungen erscheinendes Bild nur unvollkommen ersetzen.

Um zu zeigen, wie sich die Chromatogramme verschiedener Stärkepräparate auf der mit HCl behandelten Al_2O_3-Säule gegenüber einer unbehandelten Säule verändern, sind in Tabelle 3 die Chromatogramme der gleichen Präparate gebracht, wie in Tabelle 2. Die Al_2O_3-Säule war mit 10 ccm 0,15 proz. HCl vorbehandelt worden, entsprechend besaß sie bis 4,0 cm bzw. 5,1 cm von oben gerechnet einen sauren Charakter (vgl. weiter unten). Die Farbangaben in der Tabelle können nur Anhaltspunkte abgeben, da die Farben in Wirklichkeit von den verschiedensten Tönungen sind. Auch die in Abb. 3 gebrachten Chromatogramme von „löslicher Stärke", von „Superior" und

„Unterprima", wie auch die Abb. 4 mit den Chromatogrammen einer Weizenstärke und einer Reisstärke können nur ein unvollständiges Bild der wahren Verhältnisse abgeben.

Tabelle 3

Chromatogramme verschiedener Stärkepräparate (0,1%ige Lösungen) auf einer mit 0,15%iger HCl behandelten Al_2O_3-Säule. Höhe der sauren Schicht 4,0 bzw. 5,1 cm

Schichthöhe in cm

Präparat	dunkel-blau	grau-braun	ocker-gelb	grün	hell-blau	hell-violett
Kartoffelstärke						
„Superior"	0,5	3,5	—	1,1	0,7	—
„Prima"	0,4	3,2	—	1,2	1.1	—
„Unterprima"	0,2	3,1	—	1,5	—	—
„lösliche Stärke"	0,3	3,2	—	1,5	1,7	1,8
Kartoffelstärke I	0,4	3,6	—	1,4	0,7	3,4
Maisstärke	0,3	—	4,3	0,8	—	5,0 schwach
Reisstärke	0,5	—	3,5	0,8	—	—
Weizenstärke I	0,2	—	3,3 gelb	1,5 grau-blau	2,4	—
Weizenstärke II	0,4	—	2,9 gelb	1,5	1,7	—
Weizenstärke III	0,2	—	3,0	2,2	1,0	1,7

Wie bei einem Vergleich der verschiedenen Stärkepräparate ersichtlich ist, gibt die mit HCl behandelte Al_2O_3-Säule ganz andersfarbige Chromatogramme als die unbehandelte Säule. Das gesamte Erscheinungsbild ist ein viel charakteristischeres. Vor allem sind die Farbtöne tiefere. Während die mit J eine Hellblaufärbung gebenden Stärkekomponenten leichter an der schwach basischen Al_2O_3-Säule adsorbiert werden, als die violetten Komponenten, findet man an der mit HCl behandelten Säule umgekehrte Verhältnisse. Am Anfang steht, wie bei der unbehandelten Säule, eine schmale dunkelblaue Zone, dann folgt jedoch eine graubraune, durch Überlagerung von hellviolett und gelb des J charakterisierte Schicht und eine grüne durch Überlagerung von hellblau und gelb des J bedingte Zone. Die Farbschattierungen von graubraun und grün der mit HCl behandelten Säule sind viel deutlicher hervortretend als Tönungen von hellviolett oder hellblau der unbehandelten Säule. Bei der Stärkeadsorption bietet somit die HCl-Säule bedeutende Vorteile. Auch sind die Farben des Chromatogrammes recht beständig, während die Chromatogramme auf der unbehandelten Säule bald verblassen.

Abb. 3 Chromatogramm von „löslicher Stärke", „Superior" u „Unterprima".

Abb. 4 Chromatogramm einer Weizenstärke und einer Reisstärk

Durch Behandlung der auf einer vermittel 10 ccm 0,15 proz. HCl veränderten Al_2O_3-Säu gewonnenen Chromatogramme mit 4 ccm 0,4 pro NaOH läßt sich das Jod entfernen und die Ad sorptionsfähigkeit der Säule ändern. Das Chron atogramm wird durch NaOH zum Verschwinde gebracht und bei erneuter J-Behandlung erschei die vorher graubraune Zone hellviolett und di grüne blau, entsprechend dem Ausfall der durc Jod bedingten gelben Färbung.

5. Die Verhältnisse einer teilweis mit HCl behandelten Al_2O_3-Säule

Die Verhältnisse einer ganz oder teilweis durch HCl veränderten Al_2O_3-Säule sin recht komplizierte. Um hier einen gewisse

Einblick zu gewinnen, wurden 2 Versuchsreihen mit ein und demselben Stärkepräparat durchgeführt. Einmal wurde durch Anwendung einer bestimmten Säuremenge ein bestimmter Abschnitt der Al_2O_3-Säule umgewandelt und die Adsorptionsverhältnisse verschiedener Stärkepräparate verschiedener Konzentration auf ihr untersucht. In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine bestimmte Lösungsmenge einer bestimmten Stärke durch mit verschieden konzentrierten HCl-Mengen behandelte Säulen gegossen.

Erste Voraussetzung beim Arbeiten mit einer teilweise angesäuerten Adsorptionsschicht ist eine genaue Kenntnis der Länge der vorliegenden sauren Zone. Es wurden 10 ccm 0,15 proz. HCl durch eine Al_2O_3-Säule von 8 mm Durchmesser hindurchgesaugt und einmal gleich anschließend eine Lösung von Neutralrot nachgegossen, bei einem zweiten Versuch hingegen vorher mit Wasser nachgewaschen. Beide Versuche zeigten eine 5,1 cm hohe veränderte saure Zone. 30 ccm einer 0,15proz. Säure ergaben, bestimmt durch Neutralrot, ein 15 cm langes angesäuertes Stück.

Wird an Stelle von Neutralrot als Indikator J-JK-Lösung angewandt, so findet man für die saure Säulenschicht den gleichen Wert von 5,1 cm. Das mit Säure behandelte Al_2O_3 erscheint durch adsorbiertes Jod gelb, ein Farbton, der auch durch Nachwaschen mit Wasser nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Bei Anwendung von Stärkelösung (mit anschließender J-Behandlung) erkennt man, daß die 5,1 cm hohe saure Zone aus einem 4 cm langen graubraunen und einem 1,1 cm langen grünen Stück besteht. Falls dagegen nach Säuredurchgabe 10 ccm, oder noch besser 20 ccm Wasser nachgegeben wird, erhält man auf dem Chromatogramm eine 5,1 cm lange graubraune Zone, der eine hellblaue folgt. Zur weiteren Kontrolle dieser Werte wurde auch Stärkelösung durch eine nach Säurebehandlung umgedrehte Säule gegeben, so daß die Stärke erst den schwach basischen Teil passieren mußte. Das Chromatogramm zeigte auf dunkelblau-hellblau-hellviolett folgend eine braune und gelbe Zone, welch letztere mit der unteren Al_2O_3-Schicht abschloß. Diese beiden letzten Schichten waren zusammen 4,0 cm hoch.

Die Stärkeversuche weisen darauf hin, daß nach Durchgießen von 10 ccm 0,15 proz. HCl durch die Al_2O_3-Säule anfangs ein nur etwa 4,0 cm langes saures Stück vorliegt. Erst nach Passieren von Wasser oder einer Lösung wird es durch weiter hinabgedrängte HCl-Anteile auf 5,1 cm verlängert. Beim letzten Versuch mit der umgekehrten Säule war dieser Vorgang natürlich nicht zu beobachten, da die verdrängten HCl-Mengen in das Filtrat herausgespült werden. Weitere Versuche erbrachten nähere Einblicke in diese Verhältnisse.

Schon beim Vergleich der Chromatogramme verschiedener Stärkepräparate auf der bis 5,1 cm durch 10 ccm 0,15 proz. HCl veränderten Säule fällt auf, (vgl. Tabelle 3), daß in allen Fällen die saure Zone unten mit einer 1—1,5 cm hohen grünen Schicht abschließt. Auch bei Präparaten, die größere Mengen der violetten Komponente enthalten, bei welchen zu erwarten wäre, daß sie auf der sauren Säule eine größtmögliche graubraune Zone geben würden, findet man neben der obersten schmalen dunkelblauen Zone die Zweiteilung in braun und grün. Mit diesem Befund steht im Einklang daß Chromatogramme beispielweise um die Hälfte verdünnter Lösungen nicht um die Hälfte verkürzte braune und grüne Zonen zeigen, sondern man beobachtet nur eine Aufhellung des Farbtones, beziehungsweise ein stärkeres Hervortreten des Gelb des adsorbierten Jod. Tabelle 4 bringt entsprechende mit drei Stärkepräparaten durchgeführte Versuche.

Tabelle 4

Chromatogramme verschieden konzentrierter Kartoffelstärkelösungen auf der mit HCl behandelten Säule

Schichthöhe in cm

Kartoffelstärke	Konz. in %	Dunkelblau	graubraun	ockergrau	blaugrün	blaßblau	gelb
„Superior"	0,1	0,5	3,5	—	1,1	0,7	—
	0,05	0,3	—	3,3	1,5	—	—
„Prima"	0,15	0,6	2,8	—	1,4	1,7	—
	0,10	0,4	3,2	—	1,2	1,1	—
	0,05	0,2	—	3,0	1,3	—	0,5
	0,025	0,1	—	3,2	1,7	—	—
	0,0125	0,05	—	3,4	1,5	—	—
	0,006	Spuren	—	4,0	1,0	—	—
	0,003	Spuren	—	Spuren	Spuren	—	5,0
„Unterprima"	0,1	0,2	3,1	—	1,5	—	—
	0,05	0,1	—	3,4	1,5	—	—

Nur die obere schmale dunkelblaue Zone verkleinert sich entsprechend dem Verdünnungsgrad der Lösung. Nur mit Hilfe dieser Zone lassen sich Konzentrationsbestimmungen bestimmter Stärken in Lösungen

chromatographisch durch Ausmessen der dunkelblauen Schicht durchführen. Sonst zeigt das Chromatogramm in allen Fällen als Folge einer Erniedrigung der Konzentration der Lösungen nur eine Aufhellung des graubraunen beziehungsweise grünen Farbtones, wobei der untere Teil der einzelnen Farbgebiete stets heller als der obere erscheint. Es bestätigt sich hiermit, daß die mit HCl behandelte Säule außer der mit J einen dunkelblauen Farbton gebenden Komponente der Stärke nur die einen hellvioletten Farbton gebende Komponente zu adsorbieren vermag. Die mit Jod einen hellblauen Farbton gebende Komponente wird nur von der schwach basischen Al_2O_3-Säule adsorbiert, auch falls sie gleichzeitig mit verdünnter HCl auf das Al_2O_3 trifft. Im letzteren Falle wird sowohl die Stärkekomponente, wie auch HCl adsorbiert und man erhält bei Nachgeben von J eine Überlagerung von blau und gelb, man erhält grün. Falls die saure Zone für die sie passierenden Stärkeanteile nicht ausreicht, werden sie unter ihr an der schwach basischen Al_2O_3-Schicht in der üblichen Reihenfolge hellblau-hellviolett adsorbiert.

Die mit der durch 10 ccm 0,15 proz. HCl veränderten Al_2O_3-Säule gewonnenen Erkenntnisse ließen sich durch Adsorptionsversuche einer bestimmten Stärke an mit verschieden konzentrierter HCl behandelten Al_2O_3-Säule bestätigen. Versuche mit verschiedenen Mengen verschieden starker Säuren ergaben, daß für die Höhe der veränderten Al_2O_3-Schicht nur die Absolutmenge des vorliegenden HCl maßgebend ist. 20 ccm einer 0,075 proz. HCl gibt eine gleich hohe veränderte Schicht, wie 10 ccm einer 0,15 proz. Säure oder 5 ccm einer 0,3 proz. Säure. Es werden von 1 g des angewandten Al_2O_3 stets 0,006 g HCl gebunden.

Bei den in Abb. 5 gebrachten Vergleichsversuchen sind die sauren Al_2O_3-Schichten mit jeweils 10 ccm verschieden konzentrierter HCl (0,036—0,36%) eingestellt worden. Nach Durchgabe von HCl wurde nicht nachgewaschen. Als Testsubstanz diente wiederum Kartoffelstärke I, deren Chromatogramm sowohl eine hellblaue, wie auch eine deutliche hellviolette Zone gibt. Direkt anschließend an die Säurebehandlung der Al_2O_3-Säule wurden 5 ccm der 0,1proz. Stärkelösung hindurchgesaugt, mit 5 ccm Wasser nachgewaschen und mit 0,5 ccm J-Lösung behandelt. Zum Schluß wurde wiederum mit 10 ccm Wasser nachgewaschen. In Abb. 5 sind die Höhen der beobachteten Farbschichten in Abhängigkeit von der Konzentration der zur Behandlung der Al_2O_3-Säule verwandten Säuren aufgetragen. Während die obere dunkelblaue Zone unverändert bleibt, ändern sich die anderen Zonen gesetzmäßig in Abhängigkeit von der Höhe der veränderten Al_2O_3-Schicht. Schon der Versuch mit der geringsten angewandten HCl-Konzentration (0,036%) gibt ein eindeutiges Bild über die Verhältnisse bei einer teilweise mit HCl behandelten Säule, wie sie sich bei den folgenden Versuchen entsprechend wiederholen. Es bestätigen sich die früheren Befunde, daß die mit Säure behandelte Schicht außer die mit Jod eine dunkelblaue Färbung gebende Stärkekomponente nur die hellviolette Komponente zu adsorbieren vermag, bei gleichzeitiger Adsorption von Jod, so daß man einen graubraunen Farbton erhält. Wie die vorliegende Versuchsreihe zeigt, vermag die saure Schicht nur eine bestimmte Menge dieser Komponente aufzunehmen, weitere Mengen werden im Anschluß an die hellblaue Komponente von der unbehandelten Säule adsorbiert. Ist die saure Schicht für die vorliegende Menge an violetter Komponente zu lang, so wird der Farbton ein schwächerer und geht in ockergelb über. Die hellblaue Komponente wird unter keinen Bedingungen von der sauren Schicht festgehalten. Auch vorliegende Versuchsreihe bestätigt, daß diese Komponente gleichzeitig mit HCl-Anteilen, die beim Hindurchsaugen der Stärkelösung aus den oberen Schichten herabgespült werden, am Al_2O_3 adsorbiert werden und nach Anfärben mit Jod die grüne Zone bedingen. Liegen größere Mengen der hellblauen Komponente vor, so beobachtet man auf der Säule auf blaugrün folgend hellblau. Die grüne Zone kann Farbtönungen von blaugrün bis gelbgrün aufweisen in Abhängigkeit von der Menge der hellblauen Komponente.

Entsprechende Versuche mit verschieden weit mit Säure behandelten Säulen wurden auch mit Maisstärke durchgeführt, die auf einer unbehandelten Säule ein wenig charakteristisches Chromatogramm zeigt und deren hellviolette Schicht dort kaum zu erkennen ist. Bei einer niedrigen, mit HCl behandelten Al_2O_3-Schicht ist die Menge der hellvioletten Komponente, jetzt als mehr oder weniger dunkel getönte ockergelbe Schicht erscheinend, besser zu erkennen. Sonst ließen sich auch die übrigen bei Kartoffelstärke I beobachteten Erscheinungen erneut bestätigen.

Vorbehandlung der Al_2O_3-Säule mit 0,16 proz. NaOH oder 0,23proz. NaCl führt nur zu recht undeutlichen Chromatogrammen. Wird die Al_2O_3-Säule erst mit HCl und an-

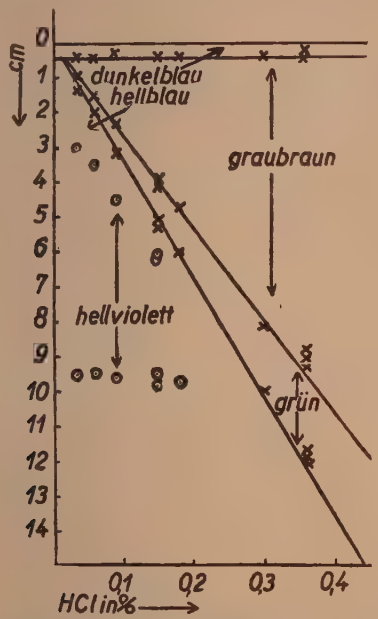


Abb. 5 Farbzonen eines Stärkechromatogrammes in Abhängigkeit von der Konzentration der zur Behandlung der Al_2O_3-Säule angewandten HCl

schließend mit NaOH behandelt, so zeigt das Stärkechromatogramm gegenüber der üblichen Säule eine Verlängerung der hellblauen und eine Verkürzung der hellvioletten Zone.

6. Schlußbetrachtungen

Das gebrachte Versuchsmaterial läßt erkennen, daß auch im Falle von löslicher Stärke die Arbeitsmethode der Chromatographie es ermöglicht, tiefer in die vorliegenden komplizierten Verhältnisse einzudringen. Überblickt man die Adsorptionsverhältnisse von Stärkekomponenten auf in verschiedener Art angewandtem Al_2O_3, so ist eine teilweise durch HCl veränderte Al_2O_3-Säule bei weitem zu bevorzugen. Bei Vergleichsarbeiten werden sich auf ihr Verschiedenheiten der zu untersuchenden Stärke am deutlichsten hervorheben. Durch irgendwelche Bearbeitungsmaßnahmen in der Konstitution der Stärke bewirkte Veränderungen werden sich auf ihr am ehesten bemerkbar machen. Ein wie großes Stück der Al_2O_3-Säule durch HCl zu verändern ist, wird sich ganz nach dem zu behandelnden Problem zu richten haben. Kommt es in erster Linie auf die Erfassung der mit Jod eine hellviolette Färbung gebende Komponente an, so ist in Abhängigkeit von der Menge dieser Komponente ein mehr oder weniger großes Stück der Säule mit HCl zu behandeln. Während die hellvioletten Farbtöne auf der unbehandelten Säule oft schwer in ihrer Ausdehnung zu bestimmen sind, treten sie auf der mit HCl behandelten Säule in graubraunen Farbtönen deutlicher hervor. Die Hellblau gebende Komponente einer Stärke auf einer unbehandelten Al_2O_3-Säule wird auf der mit HCl behandelten Säule überhaupt nicht adsorbiert, beim Passieren derselben wird sie hierbei mit mitgenommenem HCl von unbehandeltem Al_2O_3 gleichzeitig festgehalten und beim Nachgeben von Jod erhält man Farbtöne von grünblau bis gelbgrün in Abhängigkeit von der Menge dieser Stärkekomponente. Zur Bestimmung der Stärkebestandteile, die auf Al_2O_3 als erste adsorbiert werden und mit Jod eine dunkelblaue Färbung geben, ist es einerlei, ob man mit einer unbehandelten oder mit HCl behandelten Säule arbeitet.

Es empfiehlt sich bei Anwendung der Chromatographie auf irgendwelche Stärkeprobleme als orientierenden Versuch mit einer mit 0,15proz. HCl (10 ccm) angesäuerten Al_2O_3-Säule zu beginnen, auf die 5 ccm einer 0,1—0,2proz. zu untersuchenden Lösung gegeben wird. Das gewonnene Chromatogramm gibt einen Anhaltspunkt, ob mit dieser so vorbehandelten Säule vorteilhaft weiter zu arbeiten ist oder welche Veränderungen vorzunehmen sind.

Natürlich lassen sich auch Mehle durch die in ihnen vorliegende Stärke chromatographisch charakterisieren. Abb. 6 bringt die Chromatogramme von Weizenmehl (Ausmahlung 72%) und Roggenmehl (Ausmahlung 99%). 0,5 g Mehl wurden mit 10 ccm Wasser 1 Std. bei 60° C stehen gelassen, in 90 ccm kochendes Wasser gegeben, 5 Min. im Sieden gehalten, abgekühlt und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach Absitzenlassen wurde in üblicher Weise mit 5 ccm der Lösung das Chromatogramm hergestellt. Weizenvollmehl gibt ein anderes Chromatogramm wie Weizenauszugsmehl. Weizenvollmehl aus gekeimtem Getreide unterscheidet sich von Vollmehl aus ungekeimtem Getreide durch ein starkes Zurücktreten der hellvioletten, bzw. graubraunen Farbtöne. Außerdem treten braune Zonen auf. Ähnlich, aber doch deutlich abweichend, sind die Chromatogramme von Roggenvollmehlen aus gegekeimtem und ungekeimtem Getreide.

Kartoffelprodukte, wie gekochte und bei 42° getrocknete Kartoffeln, Trockenkartoffeln in Stäbchenform, Kartoffelwalzmehl u. „Pom“ ergeben verschiedene Chromato-

Abb. 6
Chromatogramm von Weizenmehl (72%) und Roggenmehl (99%)

gramme. Die bei Stärke zu beobachtende obere schmale dunkelblaue Zone fehlte. Nur bei „Pom" war sie ganz schwach angedeutet. Auch erwiesen sich die Zonen bei diesem Präparat besser voneinander getrennt. Allen Präparaten gemeinsam sind die hellviolettbraunen Farbtöne. Abgeschlossen wird die farbige Zone durch eine mehr oder weniger dunkle blaue Zone.

Auch Brotauszüge geben für verschiedene Erzeugnisse charakteristische Chromatogramme. Außer Bäckerbrot, Krume und Rinde wurden untersucht Waffelbrot und Pumpernickel. Alle Präparate zeigen eine recht große hellblau-hellviolette Zone.

Anwendung der Stärkechromatographie auf ganz spezielle Probleme verspricht weitere Einblicke in die Zusammensetzungsverhältnisse und Veränderungen der Stärke in Abhängigkeit von verschiedenen Behandlungsprozessen zu ergeben.

Zusammenfassung

Durch Al_2O_3 (nach Brockmann) wird Stärke aus wässerigen Lösungen selektiv adsorbiert.

Vermittels J-JK-Lösung lassen sich die adsorbierten Stärkekomponenten, soweit sie mit Jod farbige Komplexe geben, auf der Adsorptionssäule sichtbar machen, und man erhält dunkelblaue, hellblaue und hellviolette Zonen.

Wird die Al_2O_3-Säule mit verdünnter HCl vorbehandelt, so findet eine Änderung der Adsorptionsfähigkeit statt. Man erhält dunklere Farbtönungen und eine bessere Trennung der einzelnen Zonen. Die mit Jod auf der Al_2O_3-Säule einen hellblauen Komplex gebende Stärkekomponente wird durch die vermittels HCl veränderte Säule nicht adsorbiert.

Zweckmäßig arbeitet man mit einer teilweise durch HCl veränderten Adsorptionssäule, wobei die Höhe der eingestellten sauren Schicht sich nach den zu behandelnden Problemen zu richten haben wird.

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Strukturmechanik rheonomer Systeme XV

Über die rheologischen Eigenschaften der Schmiermittel *)

Von H. Umstätter

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 19. September 1949)

Einleitung

Die wichtigste Eigenschaft der Schmiermittel ist ihre Viskosität. Darauf beruht die Keilkraftwirkung der Schmiermittel und ihre Tragfähigkeit im Gebiete der Vollschmierung.

Die Viskosität wird nach Newton definiert als der Quotient aus Tangentialdruck zum Geschwindigkeitsgefälle

$$P/G = . \eta . \qquad (1)$$

Es müßte also das Geschwindigkeitsgefälle dem Tangentialdruck über einen beliebigen Bereich streng proportional sein. Das ist in der Tat auch der Fall bei den molekulardispersen Flüssigkeiten. Von W. Philipoff[1]) wurden Geschwindigkeitsgefällebereiche von 7 Zehnerpotenzen untersucht bis zu Reibungsleistungen, die einen merklichen Beitrag zur Selbsterwärmung durch Reibung liefern.

Die vorliegenden Experimente sind mit Absicht an Schmieröltypen vorgenommen worden, bei denen die Strukturviskositätseffekte die thermischen Effekte derart übertreffen, daß von einer thermisch bedingten Ursache mit Sicherheit abgesehen werden

*) Vortrag, gehalten auf der Tagung „Lager und Schmierung" in Dresden am 17. November 1949.

kann. Damit soll freilich nicht behauptet werden, daß es im Lager keine Temperaturerhöhung innerhalb der Schmierschichten gibt. Im Gegenteil, die besonderen Verhältnisse im Lager bedingen es, daß durch den geschlossenen Schmierspalt sich die Reibungsarbeit summiert, bis der Wärmestrom der in der Zeiteinheit entwickelten Wärme das Gleichgewicht hält. Anders liegen die Verhältnisse in der Kapillare; dort werden der Reibungszone immer neue vortemperierte Ölmengen zugeführt, so daß man infolge der kurzen Verweilzeit, die man durch Verkürzung der Kapillare noch verringern kann, eine stärkere Erwärmung auch bei relativ hohen Geschwindigkeitsgefällen weitgehend verhindern kann. Wenn dann trotzdem eine Verringerung der Viskosität eintritt, dann kann diese nicht mit einer Temperaturerhöhung erklärt werden.

Die höchstmögliche Erwärmung kann aus dem mechanischen Wärmeäquivalent vorausberechnet werden. Die tatsächliche Temperaturerhöhung wird infolge der Wärmeverluste immer geringer sein, als die theoretische Temperaturerhöhung. Bleibt man unterhalb dieser theoretisch möglichen Grenze, so hat man die Gewißheit, daß es sich nicht um thermische Effekte handelt.

Das Strukturviskosimeter

Um Schmieröle bei so hohen Geschwindigkeitsgradienten zu untersuchen, wie sie im Gleitlager vorkommen, ist es vor allem nötig, zu extrem hohen Transpirationsdrucken überzugehen.

Während man in den üblichen Konventionalviskosimetern mit hydrostatischen Drucken von kaum 100 mm Wassersäule arbeitet und in nur seltenen Fällen wie beim Vogel-Ossag-Viskosimeter mit einer besonderen Druckvorrichtung bis zu 600 mm WS geht, so werden in den Strukturviskosimetern Transpirationsdrücke bis zu 100 atü verwendet. Das sind rd. 10000 mal höhere Drücke als in den normalen Viskosimetern. Sie sind jedoch noch nicht so hoch, daß sich durch die hierbei auftretenden Reibungsleistungen die Flüssigkeit von selbst (d. h. durch die bei der Strömung auftretende Reibung) erwärmen könnte. Bei so hohen Drucken treten besondere Probleme auf: erstens besteht die Gefahr, daß sich das zur Erzeugung oder Übertragung des Druckes erforderliche Mittel (flüssig oder gasförmig) in der zu untersuchenden Flüssigkeit löst und diese verunreinigt. Man hat sich bisher dadurch geholfen, daß man entweder sehr große Prüfmengen bereitstellte, diese in einem Vorratsbehälter speichert, der nur der Druckerzeugung dient und aus dem praktisch weder durch Konvektion noch durch Diffusion etwas in den eigentlichen Meßraum (Kapillare) gelangen kann, oder daß man die Vorrichtung zur Druckerzeugung (Pumpenkolben) direkt in das Viskosimeter einbaut. Beide Wege sind umständlich und in manchen Fällen (wo nur beschränkte Menge Prüfsubstanz vorhanden ist) überhaupt nicht gangbar.

Die im folgenden zu beschreibende Apparatur (Abb. 1) umgeht diese Umstände dadurch, daß der Druckraum und Meßraum mit einem dünnwandigen elastischen parallelen Federungskörper (Balgen) aus Tombakmetall getrennt wird. Dieser Vorratsraum faßt nur 15 ccm Öl, eine Menge, die wohl unter allen Umständen zu beschaffen ist. Die Kapillare wird nur lose mittels einer Überwurfmutter befestigt und erst durch den zur Messung nötigen Druck gegen eine kleine Bleidichtung gepreßt, so daß die Dichtung umso besser wird, je höher der Druck ist. Die Kapillare ist in einer Hülse gefaßt, auf der die Konstante derselben eingraviert ist. Unmittelbar daran anschließend kann die Meßbürette mit einem Bayonettverschluß angesetzt werden. In diese strömt die Flüssigkeit aus, und ihr Volumen kann gemessen werden. Der Balgen mit dem blasenfrei eingefüllten Inhalt hängt in einer starkwandigen Stahlbombe, die pneumatisch (mit Preßluft) unter Druck gesetzt werden kann. Das Ganze ist mit einem Temperiermantel umgeben, der mit dem Temperierwasser eines Umlaufthermostaten gespeist wird.

Ein Sicherheitsventil verhindert, daß bei unvorsichtigem Arbeiten das Feinmeßmanometer beschädigt wird. Ein Nadelventil dient zur Feinregulierung des Druckes. Dichtungsschwierigkei-

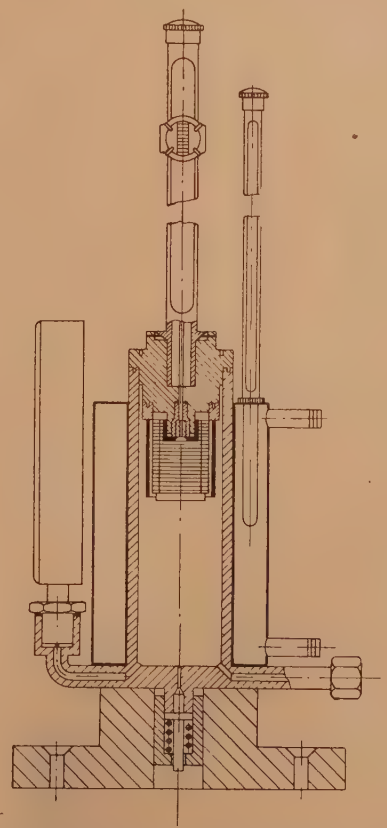


Abb. 1 Strukturviskosimeter nach dem Balgenprinzip zur Ermittlung der Viskositätsgeschwindigkeitsgefälle-Funktion

ten treten praktisch keine auf, weil zwischen dem pneumatischen Druckraum und dem hydraulischen Meßraum praktisch nur der geringe Druckunterschied herrscht, der durch die Steifigkeit des Balgens (Federkraft) gegeben ist. Dieser ist im Höchstfalle 0,3 Atmosphären und braucht in den meisten Fällen gar nicht berücksichtigt zu werden. Diese Korrektur wird mit einem Feinmeßmanometer von 1 atm Meßbereich bestimmt. Die auf Druck beanspruchte Dichtungsstelle ist der Verschluß zwischen der Bombe und der äußeren Atmosphäre, wo lediglich etwas Luft abgehen kann, die mengenmäßig nicht zu hoch sein darf, weil sonst die Abkühlung durch Expansion stört. Bei Verwendung eines Reduzierventiles mit Membranregler kann ein Abblasen völlig vermieden werden.

Einige Messungen mit diesem Gerät sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben*). Als Ordinatenwerte sind die pro Zeiteinheit hindurchgegangenen Volumina, als Abszissenwerte die am Manometer abgelesenen Transpirationsdrucke aufgetragen (Abb. 2). Man erkennt ohne weiteres, daß es zwei Kurventypen gibt:

a) solche, die geradlinig verlaufen und somit konstante Viskosität über alle Geschwindigkeitsbereiche zeigen,

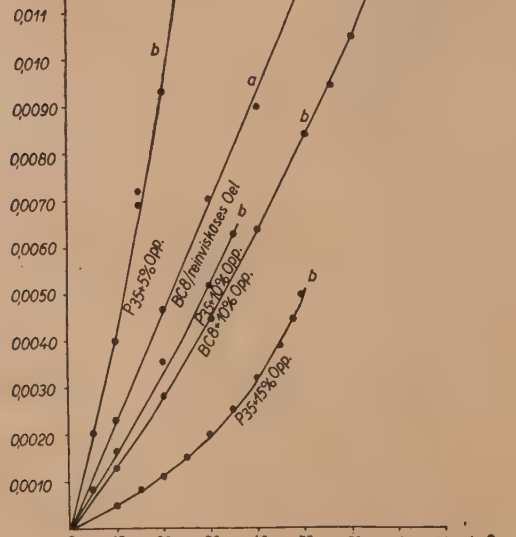


Abb. 2 Volumgeschwindigkeits-Transpirationsdruck-Kurve von a) reinviskosen und b) strukturviskosen Schmierölen

*) Sie wurden von Herrn D. Rammelmann ausgeführt.

b) solche, die gegen die Ordinate gekrümmt sind und somit Viskositäten zeigen, die mit dem Geschwindigkeitsgefälle abnehmen.

Dies ist der beste Beweis dafür, daß es sich hier um Strukturviskosität und nicht um thermische Effekte handelt, denn beide Kurventypen sind unter den gleichen Bedingungen aufgenommen worden und es bestünde kein Anlaß, bei den einen eine thermische Wirkung anzunehmen und bei den anderen nicht.

Die Fließkurve

Um das Verhalten über einen großen Geschwindigkeitsgefälle- und Tangentialdruckbereich darstellen zu können, wählen wir in Anlehnung an W. Philipoff[1]) das doppeltlogarithmische Raster. Auf die Ordinate tragen wir das Geschwindigkeitsgefälle dv/dy auf und auf die Abszisse den Tangentialdruck. Wenn das Newtonsche Postulat der Proportionalität zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Tangentialdruck erfüllt ist, dann müssen diese sogen. Fließkurven Geraden mit einer Neigung von 45 Grad ergeben, weil $\mathrm{dln\,G/dln\,P} = \mathrm{tg}\,\alpha = 1$ sein muß. Diese Forderung erfüllen alle molekulardispersen Flüssigkeiten bis zu einem Geschwindigkeitsgefällebereich von 10^7 sec^{-1}.

Als molekulardisperse Flüssigkeiten in diesem Sinne, können alle Öle angesehen werden, die einmal einen Destillationsprozeß in der Verarbeitung durchgemacht haben, d. h., deren Moleküle so klein sind, daß sie unzersetzt destillierbar sind. Die nach modernen Extraktionsverfahren, insbesondere nach dem Duosolprozeß hergestellten Öle, enthalten aber auch Ölanteile, die durch selektive Lösung aus den Erdölrückständen gewonnen werden und nicht unzersetzt destillierbar sind. Hier ist es schon sehr zweifelhaft, ob alle hydrodynamischen Anomalien auf einer meßbaren Temperaturerhöhung beruhen. Dazu gehören auch die bereits früher verwendeten Öltypen mit Bright-Stock-Zusätzen*). Auch bei diesen Öltypen können die verringerten Reibungskoeffizienten gegenüber den aus der Viskosität errechneten nicht mit der Erwärmung infolge Reibung erklärt werden.

*) Unter Bright-Stock versteht man durch Filtration über Bleicherde aus Erdölrückständen ohne vorherige Destillation direkt hergestellte Öle, mit dunkelroter Farbe und hellgrün leuchtender Fluoreszenz, die den Marken-Ölen das für Pennsylvania-Öle charakteristische, sehr geschätzte Aussehen verleihen.

Die neuere Entwicklung der Kunststoffindustrie hat aber schmieröllösliche Produkte hervorgebracht, deren Molekulargewicht noch weit höher ist, als das der Bright-Stocks und Duosolraffinate. Bei diesen treten die Viskositätsverminderungen schon in Geschwindigkeitsgefällebereichen auf, wo die Reibungsleistungen kaum einige Tausendstel Grad Temperaturerhöhung hervorrufen könnten.

Diese Frage ist darum so wichtig, weil die Konsequenzen, die man daraus zieht, sehr verschieden sind, je nachdem in welchem Sinne man das Problem stellt.

Handelt es sich um rein thermische Effekte, dann ist das ganze Problem vorwiegend ein Gestaltsproblem des Lagerbaues, weil sich die Wärmeleitfähigkeiten der Schmiermittel nur wenig voneinander unterscheiden und von dieser Seite her auch nur wenig beeinflußbar sind. Die Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Lagermetalle dagegen können sich erheblich mehr untereinander unterscheiden (von Silber bis zu Bleilegierungen) und sind außerdem durch Kühleffekte weitgehend zu beeinflussen. Handelt es sich aber um rheologische Effekte, dann ist das Schmierproblem doch vorwiegend ein Stoffproblem*).

Bereitet man sich Lösungen desselben Kolloides, aber verschiedener Konzentration,

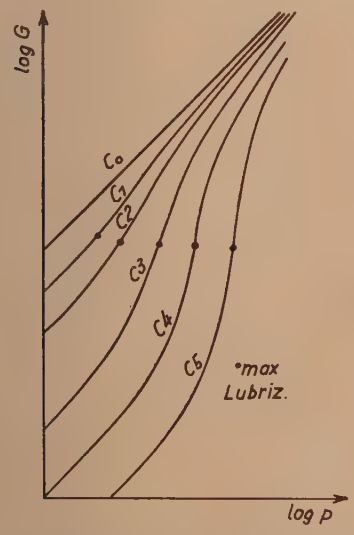


Abb. 3a Verschiebung des Wendepunktes der Fließkurve nach höheren Tangentialdrucken bei Vergrößerung der Konzentration

*) Es handelt sich z. B. um Viskositätsverminderungen bis auf das 300fache des Ruhewertes, so daß man einen bisher ungeahnten Spielraum in der Zusammensetzung der Schmiermittel erhält.

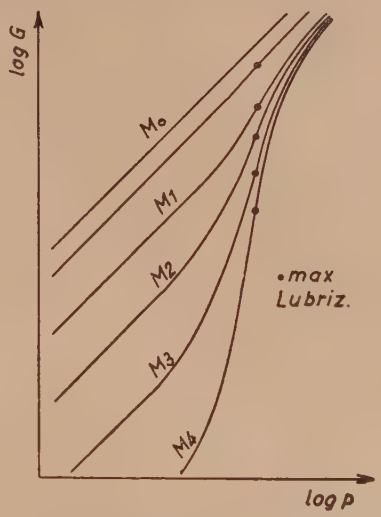


Abb. 3b Verschiebung des Wendepunktes der Fließkurve nach geringeren Geschwindigkeitsgefällen bei Vergrößerung des Molekulargewichtes

so verschieben sich die Wendepunkte parallel zur Abszisse in Richtung höherer Tangentialdrucke, d. h., daß das kritische Geschwindigkeitsgefälle von der Konzentration unabhängig ist (Abb. 3a).

Bereitet man sich aber eine Lösung eines lyophilen Kolloides in einem geeigneten Lösungsmittel und baut das Kolloid ab, so verschiebt sich der Wendepunkt parallel zur Ordinate in Richtung höherer Geschwindigkeitsgefälle. Der kritische Tangentialdruck ist also vom Molekulargewicht unabhängig (Abb. 3b).

Wir sind daher in der Lage, Schmiermittel herzustellen, deren stärkste Viskositätsverringerung (je nach dem Molekulargewicht und der Konzentration) bei einem ganz bestimmten Geschwindigkeitsgefälle oder einem ganz bestimmten Tangentialdruck liegt.

Das ist von großer praktischer Bedeutung, wie aus folgenden Überlegungen hervorgeht:

Das hydrodynamische Druckdiagramm

Tragen wir die hydrodynamischen Drucke als Funktion des Lagerumfanges auf, so erhalten wir die bekannten Druckdiagramme (Abb. 4).

An der engsten Stelle des Schmierspaltes wird z. B. die meiste Wärme entwickelt, also müßte sich dort auch das größte Temperaturgefälle nach außen einstellen und infolge der dort höheren Temperatur auch die kleinere Viskosität herrschen. Da der Druck eine direkte Funktion der Viskosität ist,

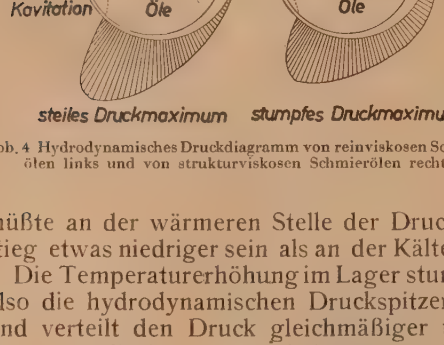


Abb. 4 Hydrodynamisches Druckdiagramm von reinviskosen Schmierölen links und von strukturviskosen Schmierölen rechts

müßte an der wärmeren Stelle der Druckanstieg etwas niedriger sein als an der Kälteren.

Die Temperaturerhöhung im Lager stumpft also die hydrodynamischen Druckspitzen ab und verteilt den Druck gleichmäßiger über die Lagerflächen. Wir haben an einem kleinen Versuchslager aus Bronze solche Temperaturdifferenzen mit einem empfindlichen Thermoelement und einem Multiflexgalvanometer gemessen. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung war 1/100° C. Die höchsten Temperaturdifferenzen, die wir in einem solchen kleinen Lager feststellen konnten, betrugen nur wenige Grade, meist unter einem Grad. Das bedeutet, daß die Effekte (bei 4% Viskositätsänderung pro Grad C) kaum ausreichen, die großen Diskrepanzen zwischen der hydrodynamischen Theorie und den Prüfstandsversuchen zu erklären.

Wählen wir aber Schmieröltypen, die aus Kolloiden zusammengesetzt sind, so können wir bei glücklicher Auswahl den Wendepunkt ihrer Fließkurve so wählen, daß er gerade in dem Geschwindigkeitsgefällebereich liegt, das an der Stelle des hydrodynamischen Druckmaximums herrscht. Da in diesem Punkte der Viskositätsabfall als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles am größten ist, muß auch der Effekt der rheologisch bedingten Abstumpfung der Druckspitzen am größten sein.

Man kann also mit strukturviskosen Schmiermitteln die Last gleichmäßiger über den Lagerumfang verteilen als mit rein viskosen Schmiermitteln*). Da ein Lager nicht höher belastet werden darf als seine gefährdetste Stelle, so folgt daraus, daß ein mit strukturviskosen Schmierölen geschmiertes Lager höher belastet werden kann, als wenn es mit rein viskosen Schmiermitteln geschmiert wird.

*) Der Effekt ist mittlerweile von W. Cohn und J. W. Oren auch experimentell nachgewiesen worden.

Auf das gleiche kommt es hinaus, wenn man für eine gleiche Belastung das Lager kleiner baut, als bei Schmierung mit reinviskosen Schmiermitteln.

Genaue Druckmessungen sind nur in größeren Lagern möglich, wo die zur Verfügung stehenden Ölmengen nicht zu klein sind. Bei kleineren Versuchslagern begnügt man sich in der Regel mit einer Temperaturmessung als Maß für die Belastung. Die hierfür erforderlichen Thermoelemente können kleiner gebaut werden als Druckfühler. Die Empfindlichkeit der Galvanometer reicht aus, um auch mit einem einzigen Thermoelement noch Temperaturdifferenzen von 1/1000° C festzustellen.

Es ist nur zu beachten, daß die Stelle des Temperaturmaximums nicht genau mit der Stelle des Druckmaximums zusammenfällt. Das Temperaturmaximum liegt an der engsten Stelle, das Druckmaximum liegt unmittelbar vor der engsten Stelle des Schmierspaltes.

Bei kleinen Belastungen sinkt die Temperaturdifferenz stark ab, da bei der Belastung Null (vollkommen zentrischem Lauf) überhaupt keine Temperaturdifferenz entstehen kann (Abb. 6).

Bei exzentrischer Lagerung der Welle steigt die Temperaturdifferenz nur langsam an, weil die Verlagerung sich erst bei unendlicher Drehzahl dem zentrischen Lauf nähert. Bei hoher Belastung, wo sich der Zustand der halbflüssigen Reibung einstellt, wachsen die Reibungskoeffizienten und somit auch die Temperaturdifferenzen wieder steil an. Man wird also im Bereiche der Vollschmierung nur mit kleinen Temperaturdifferenzen rechnen können.

Die Temperatur ist dann der Indikator für die obere Belastungsgrenze.

Versuchsanordnungen (Abb. 5)

Auf der Welle eines Synchronmotors mit 1 kW Leistung und einer Drehzahl von 1500 U/Min ist mit Beilagscheiben ein Bronzelager befestigt. In diesem dreht sich mit einer Passung von 0,02 mm ein Stahlzapfen. Das Lager trägt zwei Hebelarme, an denen Laufgewichte befestigt sind. Mit diesen kann man die Reibungsmomente ausgleichen. Kleinere Laufgewichte dienen dazu, um die Ungleichgewichte, die von dem Ölzulaufgefäß herrühren, auszutarieren. Auf den gleichen Armen sind auch Waagschalen befestigt, mit denen man rechts und links an gleichen Hebelarmen das Lager mit schweren Gewichten belasten kann. Die Passung des Lagers ist darum so genau, damit keine Fehlmomente in Erscheinung treten. 20° gegen die Vertikale in Drehrichtung versetzt sind oben und unten zwei Eisenkonstantan Thermoelemente angebracht, mit denen man kleine Temperaturdiffe

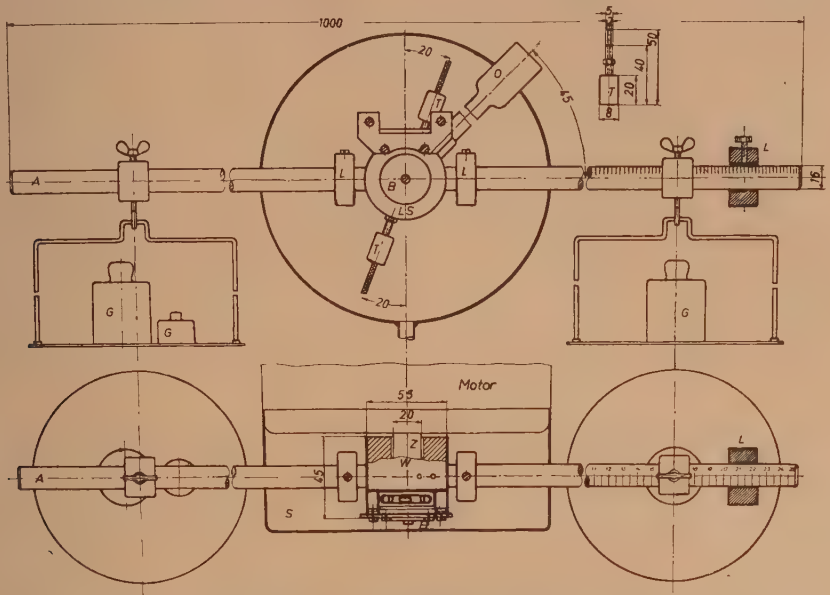


Abb. 5 Prüflager zur Messung des Temperaturunterschiedes zwischen der engsten und weitesten Stelle des Schmierfilmes als Funktion der Belastung

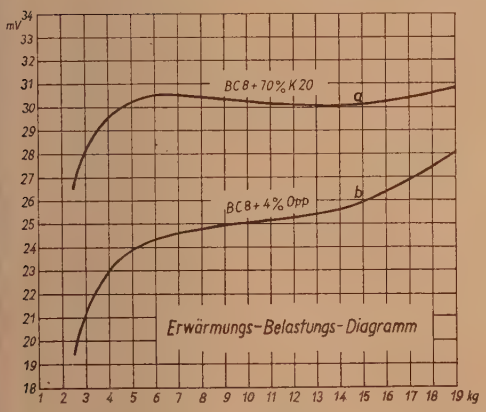


Abb. 6 Temperaturunterschiede als Funktion der Belastung a) bei reinviskosen und b) bei strukturviskosen Schmierölen

renzen im Lager feststellen kann. Die Messung erfolgt mittels eines Multiflexgalvanometers. Die Empfindlichkeit der ganzen Anordnung ist so groß, daß man noch 0,01° C Temperaturdifferenz genau feststellen kann (Abb. 5).

Die horizontale Lage der Reibungswaage wird durch eine Wasserwaage festgestellt. Das hat den Vorteil, daß man den Waagebalken leicht entfernen kann, ohne erst die Skala oder sonst eine Anzeigevorrichtung lösen zu müssen. Außerdem ist eine solche Indikation weitaus empfindlicher als die üblichen Schneiden. Etwa 45° gegen die Vertikale versetzt ist der Öleinlauf angebracht. An dieser Stelle herrscht bereits ein negativer hydrodynamischer Druck „Sog", so daß das Öl ohne besondere Schwierigkeit und ohne besonderen Überdruck eingesaugt wird. Die ganze Vorrichtung ist noch mit einem kreisrunden Schutzmantel aus Blech umgeben, um das an den Rändern ausgespritzte Öl aufzufangen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß nach dem Aufsetzen des Lagers und dem Einfüllen des Öles der Waagebalken genau austariert und dann jeweils mit steigenden Gewichten belastet wurde. Dann wurden die Temperaturdifferenzen solange beobachtet, bis ein Beharrungszustand eingetreten ist. Durch Vergleich mit einem mittels Ölbad temperierten Thermoelement und der nächst niedrigeren Empfindlichkeitsstufe des Galvanometers, wurde dann auch die Temperatur des Lagers gegen die Umgebung gemessen. Diese Temperaturmessung war nur auf 0,1° C genau. Das reicht aber aus, da bei einer solchen Temperaturdifferenz die Zähigkeit der Öle sich nur um 0,5% ändert, während die Effekte, die es zu messen galt, von höherer Ordnung sind.

Es wurden dann die innerhalb des Lagers, zwischen der heißesten und kältesten Stelle gemessenen Temperaturdifferenzen als Funktion der Belastung aufgetragen*).

Von allen diesen Ölen wurden auch die vollständigen Viskositätstemperaturenkurven aufgenommen. Es wurden zwei Serien von Ölen untersucht:

1. Eine Serie mit Mischungen von dünnflüssigen Ölen und dickflüssigen Ölen, die

*) Die diesbezüglichen Versuche wurden noch am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem, von Herrn Hauschild ausgeführt. Die Viskositätsmessungen stammen von Frl. H. Voelker.

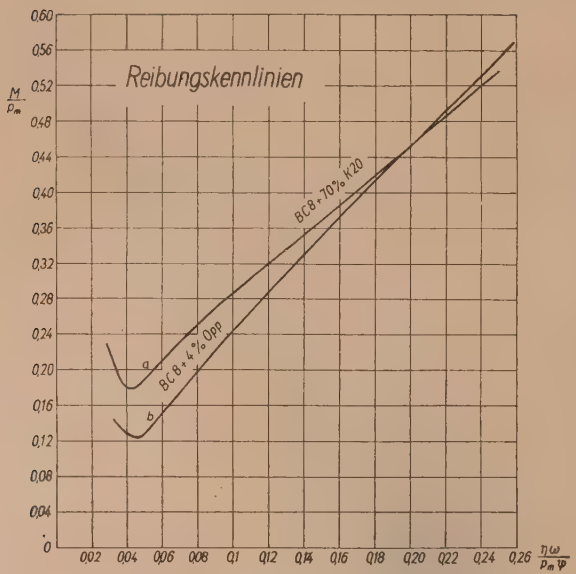


Abb. 7 Reibungskoeffizienten als Funktion der Reibungskennzahl a) bei reinviskosen und b) bei strukturviskosen Schmierölen

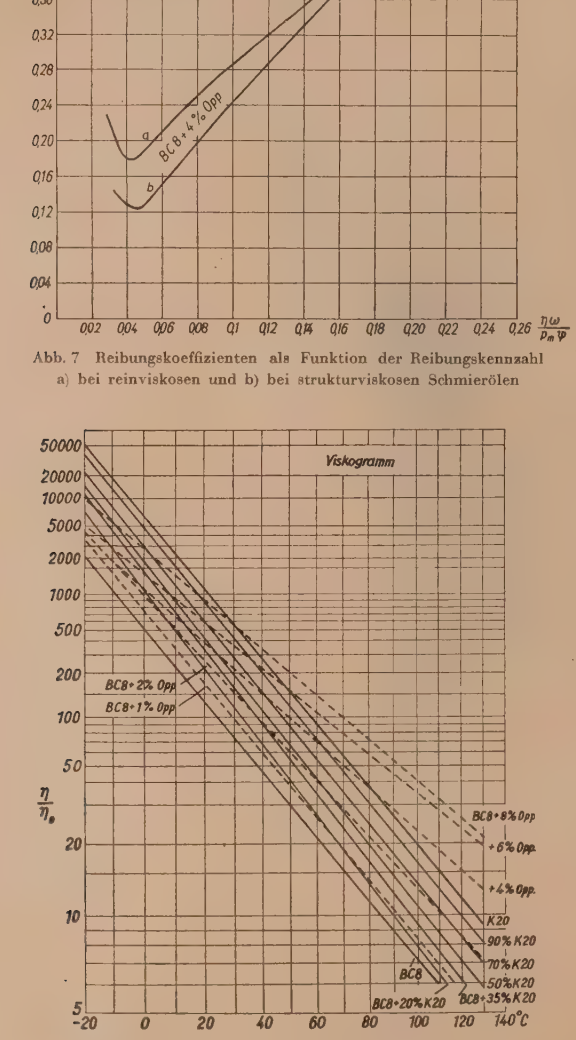


Abb. 8 Viskositätstemperaturkurven (ausgezogen) von reinviskosen und (gestrichelt) von strukturviskosen Schmierölen

aber selbst wieder Destillate sind, also keine Kolloide enthalten,

2. eine Serie von Ölen, die aus einem dünnflüssigen, meist dem gleichen Grundöl und einem Isobutylpolymerisat, z. B. Oppanol, bereitet wurden.

Die Mischungen waren so fein abgestuft, daß man aus einer Serie von Versuchen solche Öle zum Vergleich heraussuchen konnte, bei denen die Viskosität bei der eben herrschenden Lagertemperatur die gleiche war. Es wurden also isoviskose Öle bei der Versuchstemperatur miteinander verglichen. Die Viskositätskurven und die Ergebnisse der Reibungsversuche sind in den Diagrammen aufgezeichnet (Abb. 7 u. 8).

Versuchsergebnisse

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man von zwei isoviskosen Ölen das strukturviskose in der Regel zwei- bis dreimal so hoch belasten kann, bis sich die gleiche Temperaturdifferenz zwischen der kältesten und der wärmsten Stelle einstellt.

Die Bestimmung des Reibungskoeffizienten ergab, daß das Reibungsminimum um rd. 40% tiefer liegt als bei dem reinviskosen Schmieröl (Abb. 7). Es ist bekannt, daß Voltolöle bis zu 30% Reibungsersparnis geben können, gegenüber normalen ungefetteten Ölen. Nur ist hier wesentlich die Feststellung, daß es nicht auf den Fettgehalt, sondern auf den kolloiden Charakter dieser Öle ankommt.

Es ist an sich gleichgültig, welche chemischen Verbindungen in dem Öl vorhanden sind. Wesentlich für die rheologischen Eigenschaften ist das Molekulargewicht. Das kann man nur verstehen, wenn man sich nicht wie bisher auf die Newtonsche Definition der inneren Reibung stützt, sondern auch die Maxwellsche Definition berücksichtigt

$$E \cdot \tau = \eta$$

Dieses fundamentale Maxwellsche Stoffgesetz besagt, daß eine Flüssigkeit auf zweierlei Art und Weise zäh sein kann,

1. dadurch, daß es eine hohe Scherelastizität bei geringer Relaxationsdauer besitzt und
2. dadurch, daß es eine geringe Scherelastizität bei hoher Relaxationsdauer besitzt.

Im zweiten Falle werden die Schubspannungen zwar relativ gering sein, die Flüssigkeit eine geringe Formbeständigkeit aufweisen, aber die Spannungen werden erst in meßbarer Zeit von wenigen Sekunden, Minuten oder auch Stunden restlos abklingen.

Wenn man in einer solchen Flüssigkeit das Geschwindigkeitsgefälle als Funktion der Zeit verändert, so wird sich auch die scheinbare Zähigkeit verändern, weil man

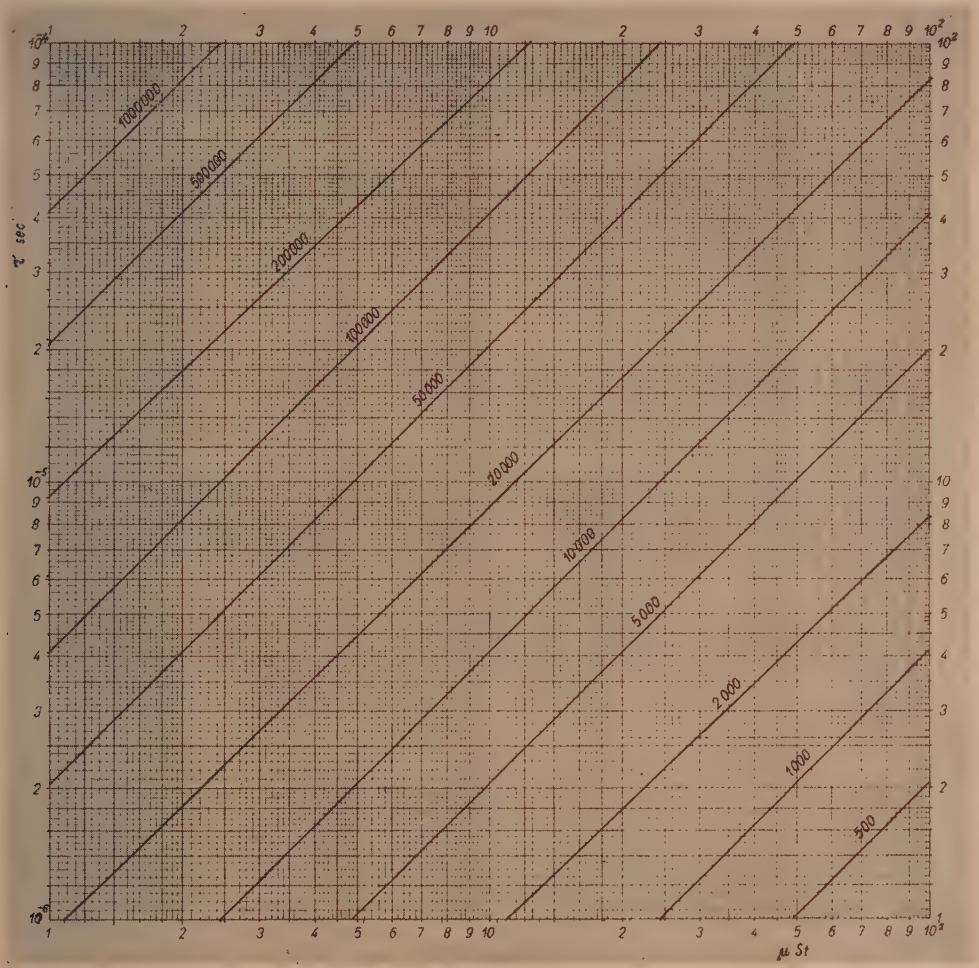


Abb. 9 Relaxationsdauer als Funktion der Viskosität bei verschiedenem Molekulargewicht

keine Geschwindigkeitsänderung vornehmen kann, ohne daß mittlerweile auch Zeit vergeht.

Es ist nun bemerkenswert, und das kann nicht genug betont werden, daß die Relaxationsdauer der Öle sich in einem Bereich von rd. 14 Zehnerpotenzen verändern kann. Es gibt Flüssigkeiten, deren Schubspannungen schon in 10^{-11} Sekunden abklingen, bei anderen kann es wieder Minuten und Stunden dauern, bis die Schubspannungsdifferenz auf den e-ten Teil seines Ursprungswertes abklingt. Dazwischen liegt eine ganze Serie von Flüssigkeiten, deren Relaxationsdauer von der Größenordnung 10^{-1} bis 10^{-3} sec liegt, die für Schmierzwecke von Interesse sind. Bei den Bright-Stocks und sonstigen schweren Molekülen mit einer Relaxationsdauer von 10^{-7} bis 10^{-9} sec. sind die rheologischen Effekte schon von thermischen Effekten überlagert und nicht nur schwer voneinander zu trennen, sondern wahrscheinlich ist es so, daß diese Effekte sogar identisch werden.

Die Relaxationsdauer ist gegeben durch das sogen. Relaxationsverschiebungsgesetz

$$\tau = \frac{M\,\eta}{\varrho \cdot R T^2\, d \ln \eta / d\, T};$$

worin M/ϱ Molvolumen, η dynamische Viskosität, T abs. Temperatur bedeuten. Versuche haben gezeigt, daß dies streng nur bei den einatomigen flüssigen Metallen zutrifft. Bei allen anderen Flüssigkeiten, die stark von der Kugelform abweichende Moleküle aufweisen, sind die T $d\ln\eta/dT$-Werte kleiner als 1.

Man kann mit einem Diagramm zeigen, in welchem Bereiche die Relaxationszeiten bei verschiedenen Molekülgrößen liegen. (Abb. 9).

Die Relaxationsdauer ist darum so wichtig, weil von ihr die Lage des kritischen Geschwindigkeitsgefälles abhängt, bei dem die Flüssigkeit die stärkste Viskositätsabnahme zeigt. Nach der Newtonschen Definitionsgleichung ist

$$P = \eta \cdot G ,$$

die Scherelastizität dagegen ist definiert durch

$$P = E \cdot ds/dy ,$$

worin ds eine beliebig kleine Verzerrung, bezogen auf das beliebig kleine Stück dy bedeutet. Nur in einem Kontinuum können ds und dy beliebig klein sein. In den wirklichen Flüssigkeiten dagegen können ds und dy nur von endlicher Größe sein. Dann sind die Differentiale ds und dy durch die Extremalwerte oder auch Konditionalwerte $\angle s$ und $\angle y$ zu ersetzen. Es sind dies die Grenzen, bis zu der man sich eine Flüssigkeit unterteilt denken kann (bzw. bis zu der man Teile derselben gegeneinander verschieben kann), ohne die Flüssigkeit in ihrer chemischen Struktur zu verändern. Daher auch die Bezeichnung „Extremalwert" oder „Konditionalwert", weil das die äußerste (Extremum) Grenze der Teilbarkeit ist, die durch die chemische Struktur der Substanz bedingt ist (Conditio).*)

Verschiebt man ein solches Strukturelement von der Dicke $\angle y$ um den Mindestbetrag $\angle s$, bis zu dem elastische Kräfte noch wirksam sind, dann müssen die tangential wirkenden Drucke in beiden Gleichungen gleich sein, es wird dann

$$E = \eta \cdot G_k \cdot \frac{\angle y}{\angle y} ,$$

d. h. bei einem ganz bestimmten kritischen Geschwindigkeitsgefälle G_k müssen die elastischen und Zähigkeitsspannungen bis auf einen dimensionslosen Faktor gleich werden. Dies ist dann der Fall, wenn $\angle s = \angle y$ wird. Unter Berücksichtigung des Maxwellschen Stoffgesetzes folgt dann

$$\tau = 1/G_k .$$

Das kritische Geschwindigkeitsgefälle, d. h. die Lage des Wendepunktes auf der Fließkurve liegt also da, wo die Teilchen um Scherwege gegeneinander verschoben werden, die der Größe der Strukturelemente gleichkommen, und zwar in einer so kurzen Zeit, in der sie die Strecke selbst (infolge der kinetischen Wärmebewegungen) zurücklegen würden.

Der steilste Abfall der Zähigkeit wird also immer dann eintreten, wenn man den Teilchen die Bewegung aufzwingt, die sie selbst im Begriffe sind, auszuführen. Der Wendepunkt in der Fließkurve liegt also da, wo die aufgezwungene Platzwechselfrequenz mit der thermischen Platzwechselfrequenz der Moleküle übereinstimmt. Daher kommt auch die besondere Form des Kurvenverlaufs, die mit der einer Dispersionskurve identisch ist, zustande.**)

Man sieht aus dem Relaxationsverschiebungsgesetz, daß die Lage dieses kritischen Geschwindigkeitsgefälles bei umso höheren Geschwindigkeiten liegen muß, je kleiner die Moleküle sind. Nun wird auch verständlich, warum man bei den ganz kleinen Molekülen in den Bereich so hoher Geschwindigkeitsgefälle gelangt, daß sich dabei die Flüssigkeit schon erwärmt.

Bei Kolloiden entsprechen die thermischen Platzwechselfrequenzen den langsamen Brownschen Bewegungen, deren Energieinhalt nur sehr gering ist; bei den kleinen Molekülen dagegen sind die Eigenfrequenzen mit den kinetischen Wärmebewegungen identisch, deren Energieinhalt sehr groß ist. Es ist also nicht möglich, die thermischen Platzwechselfrequenzen der Moleküle anzuregen, ohne deren Energieinhalt merklich zu verändern. In diesem Lichte erscheint also der thermische Effekt und der rheologische Effekt als im wesentlichen identisch, nur daß bei dem thermischen Effekt viel höhere, energiereichere thermische Platzwechselfrequenzen angeregt werden, als bei den rheologischen Effekten.

Der Umweg über die Kolloide war nur nötig, um einwandfrei nachzuweisen, daß für die Verringerung der Viskosität nicht nur die Höhe der zugeführten Reibungsleistung maßgebend ist, sondern daß die stärkste Viskositätsverringerung immer dann eintritt, wenn die dem System aufgezwungene Platzwechselfrequenz übereinstimmt mit der thermischen Platzwechselfrequenz des Systems. Nur so ist das paradoxe Verhalten der Kolloide zu verstehen, wonach diese trotz ihrer viel flacheren Viskositätstemperaturkurve ihre Viskosität dennoch mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle weit stärker verringern können als rein viskose Flüssigkeiten mit sehr viel steiler verlaufender Viskositätskurve.

Es muß jedes Schmieröl zu seinem Lager passen. Freilich ist diese Selektivität nicht sehr kritisch, weil sich der Bereich, innerhalb welchem solche Viskositätsverringerung stattgefunden hat, über 3 bis 4 Größenordnungen erstreckt.

Es ist jedoch zu bedenken, daß bei starker Verlagerung der Welle die Schichtdicke zwischen der engsten und weitesten Stelle auch in diesem Bereiche schwanken kann und es dann sehr wohl von Bedeutung ist, ob die Fließkurve diesen Verhältnissen angepaßt ist oder nicht.

Die zähelastische Hysteresis

Es erhebt sich nur noch die Frage, ob denn die Viskosität sich auch zeitlich so rasch der Drehzahl anpaßt? Es wäre immerhin denkbar, daß bei der raschen Umdrehungszahl der heute verwendeten Zapfen das Öl in den Bereich eines höheren Geschwindigkeitsgefälles gelangt, ohne sich schon wieder erholt zu haben.

*) Das Zeichen $\angle$ soll andeuten, daß die dahinter stehende Größe stets größer sein soll als ein zunächst nicht angebrachter äußerster durch die Struktur bedingter unterer Grenzwert, der sich aber aus dem Sinn der Definitionsgleichung ergibt, sobald die genauen Versuchsbedingungen bekannt sind.

Diese Bezeichnung hat also nichts mit den Extremwerten einer Funktion zu tun, die sich im Maximum und Minimum durch einen Differentialquotienten Null zu erkennen geben.

**) Sie verläuft nach der Gaußschen Fehlerfunktion und ist demnach keine Resonanzkurve im üblichen Sinne.

Es interessiert also insbesondere die Frage, ob man bei periodischer Veränderung des Geschwindigkeitsgefälles wirklich eine Fließkurve bekommt oder ob man nicht etwa eine Fließ-Schleife zu erwarten hat. Wichtige Anzeichen deuten darauf, und theoretisch ist zu erwarten, daß man in der Tat mit einer Hysteresisschleife zu rechnen hat.

Dann ist es auch nicht mehr gleichgültig, ob man bei gegebenem Geschwindigkeitsgefälle einen langsam laufenden großen Zapfen oder einen schnellaufenden dünnen Zapfen zu schmieren hat. Bei dem ersteren kann das Geschwindigkeitsgefälle groß sein, wenn die Umfangsgeschwindigkeit groß und das Lagerspiel gering ist. Die Zeit, die vergeht, bis eine halbe Umdrehung vergangen ist, kann dann trotz des hohen Geschwindigkeitsgefälles klein bleiben. Umgekehrt kann bei einem dünnen Zapfen die Umfangsgeschwindigkeit gering und das Lagerspiel relativ groß sein, woraus sich ein relativ geringes Geschwindigkeitsgefälle ergeben würde. Wegen der hohen Drehzahl wird aber die Frequenz der periodischen Verformung groß sein.

Das könnte u. U. dazu führen, daß man nicht mehr mit dem Wendepunkt der Fließkurven in den Bereich gelangt, der für das herrschende Geschwindigkeitsgefälle günstig ist.

Die neuen Schmiermittel eignen sich daher besonders für Lager mit größerem Spiel bzw. solche, die schon durch Abnützung einen Teil ihrer Toleranz verloren haben. Man kann also Lager mit dem neuen Schmiermittel nicht nur höher belasten, sondern auch länger in Betrieb halten.

Die Schlüpfrigkeit

Die hier mitgeteilten Eigenschaften der Schmiermittel geben im wesentlichen das Verhalten wieder, welches alte erfahrene Praktiker zu beurteilen glaubten, wenn sie einen Tropfen Öl zwischen Daumen und Zeigefinger zerrieben haben und dann nach dem Gefühl aussagten, daß ein Schmiermittel gut oder schlecht sei.

Es kann nicht geleugnet werden, daß man einen Unterschied fühlt zwischen zwei annähernd gleich zähen Flüssigkeiten, z. B. Glyzerin und dem Schleim, mit dem z. B. Fische überzogen sind. Die erstere Flüssigkeit empfinden wir als zähflüssig, die letztere als schlüpfrig. Damit deuten wir an, daß die beschmierten Gegenstände umso leichter unseren Händen entschlüpfen, je fester wir zupacken. Diese überproportionale Zunahme des Geschwindigkeitsgefälles mit dem Tangentialdruck, das sich in dem steilen Verlauf der Fließkurve zu erkennen gibt, nennen wir daher Schlüpfrigkeit (σ). Die Schlüpfrigkeit (σ) ist hier kein qualitativer Begriff mehr wie die bisherigen Ausdrücke Oiliness, Onctuosité oder Fettigkeit, sondern ein mathematisch streng faßbarer Begriff, er ist nämlich gleich der Steilheit $\frac{d \ln G}{d \ln P}$ der Fließkurve.

Zusammenfassung

W. Philippoff hat gezeigt, daß Lösungen hochpolymerer Kohlenwasserstoffe in niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen stark anomale Fließerscheinungen zeigen die nicht auf thermische Effekte zurückführbar sind.

Schmieröle, die aus hochpolymeren Kohlenwasserstoffen und niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sind, zeigen an der dünnsten Stelle des Schmierspaltes eine geringere Viskosität als an den breiteren Stellen des Schmierspaltes und daher werden die Druck- und Temperaturspitzen stark abgestumpft. Das bedeutet, daß man mit diesen strukturviskosen Schmierölen die Last gleichmäßiger über den Lagerumfang verteilen kann als mit reinviskosen Schmiermitteln.

So können Reibungsersparnisse bis zu 40% erzielt werden und die Tragfähigkeit läßt sich auf das 2—3fache gegenüber der bei reinviskosen Schmiermitteln erhöhen, wenn man Belastungen aufbringt, die zu den gleichen Temperaturunterschieden zwischen der wärmsten und kältesten Stelle des Lagerumfanges führen.

Schrifttum:

[1]) W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).

[2]) H. Umstätter, Strukturmechanik (Dresden und Leipzig 1948).

[3]) G. Cohn und J. W. Oren, Franklin Inst. 1949, 26.

Aus dem früheren Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau

Zur Kenntnis der Zellulosefasern

10. Mitteilung: Über die Vorgänge beim Trocknen von Zellulosefasern

Von K. Lauer (Alexandria), O. Bezner und O. Dobberstein

(Eingegangen am 15. Dezember 1949)

A. Matthes hat in einer bemerkenswerten Arbeit zur Theorie des Quellungsvorganges an Gelen die Klärung lange offener Fragen der Quellungserscheinungen an Zellulosefasern gebracht[1]). Im Zuge eingehender Versuche zur Wirkung saurer Katalysatoren bei der Quellfestausrüstung von Zellulosefasern mittels Formaldehyd hatten wir Beobachtungen gemacht, die dafür sprachen, daß drei verschiedene Erscheinungen für die Veränderungen des Quellwertes einer Faser verantwortlich sein müssen. Soweit diese Versuche mit der Frage des Quellungsvorganges an Zellulosegelen zusammenhängen, sollen sie hier mitgeteilt werden[2]).

a) Einfluß der Trocknungstemperatur auf die Quellung

Frische, noch niemals getrocknete Viskosefasern mit einem Quellwert von 250%[3]) wurden gut aufgelockert in großer Oberfläche in den auf die Versuchstemperatur vorgeheizten Trockenschrank gebracht und zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden jeweils 5 Parallelproben angesetzt, deren Ergebnis nur gewertet wurde, wenn es nicht mehr als 5% abs. vom Mittelwert abwich. Im allgemeinen waren bei den Proben nicht mehr als 2% Ausfälle. Die Untersuchung der Proben erfolgte nach den bekannten Standardmethoden.

In den Zusammenstellungen werden folgende Bezeichnungen angewendet:[3])
Quellwert in Gew. % aufgenommenen Wassers, Farbstoffaufnahme (Kongorot) aus 0,5 % Lösung in Gew. %, Sorptionswärme in kcal/162 g Zellulose, Reißfestigkeit (trocken und naß) in Rkm, Bruchdehnung trocken/naß, Schlingenfestigkeit in % der Trockenreißfestigkeit.

Die Ergebnisse der Trocknungsversuche abhängig von der Trockentemperatur gibt Tabelle 1 wieder:

Tabelle 1

Temp. in °C	Titer in den.	DP.	Quellwert %	Farbaufnahme	Sorptionswärme	Reißfestigkeit Rkm trock.	Reißfestigkeit Rkm feucht	Dehnung trock.	Dehnung feucht	Schlingenfestigkeit %	Cuoxamlöslichkeit %
20	2,76	348	118	18,2	3,10	24,5	16,2	16,5	18,6	38,7	96.4
50	2,78	–	115	17,4	3,22	–		–		–	–
90	2,73	357	103	15,6	3,38	24,3	15,8	16,2	19,4	36,8	93,5
100	2,68	346	94	15,2	3,55	–		–		–	–
110	2,65	350	92	15,5	3,62	24,6	16,0	15,6	18,4	37,4	94,7
120	2,67	352	89	13,1	3,60	24,2	15,4	16,0	18,6	37,8	95,3
150	2,56	302	84	13,3	3,71	24,2	14,3	14,1	15,8	30,2	96.3

Durch die Trocknungstemperatur werden der Quellwert, die Farbstoffaufnahme und die Sorptionswärme beeinflußt u. zwar mit steigender Temp. regelmäßig. Die beiden letzteren Kennzahlen sind ein Maß für die innere Oberfläche der Fasern, der Quellwert für die „maximale Dehnbarkeit" des Gels bei gegebenen Druck. Zur Analyse der auftretenden Erscheinungen ist es nötig, die Vorgänge beim Eindringen von Wasser in eine Faser genau zu definieren. Es wird zuerst eine Sorption von Wassermolekülen an der inneren Oberfläche der Faser erfolgen, die von Anbeginn in eine Lösung dieses Wassers in der Faser übergeht. Da nach wie vor davon ausgegangen werden muß, daß ins Innere der Zellulosekristallite Wasser nicht eindringen kann, muß sich dieser Vorgang demnach innerhalb der amorphen Bereiche abspielen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, zumal bei höheren Dampfdrukken noch ein weiterer Anteil Wasser als „Kapillarkondensat" von der Faser aufgenommen wird, sich ein Bild des Vorganges zu machen, der von Matthes als Lösung bezeichnet wird.

Das Sorptionswasser wird durch adsorptive Bindung an freien Hydroxylgruppen der Kristallitoberflächen sowie amorpher Zellulosemoleküle bzw. Molekülteile orientiert gebunden. Es entsteht das von uns früher als Hydrat bezeichnete Addukt[4]), das in der Hauptsache die auftretende beträchtliche Wärmetönung verursacht. Gleichzeitig wird weiteres Wasser als zweite, dritte usw. Schicht an diese anisotrop-orientierte Sorptionsschicht angelagert, wobei vom Zellulosemolekül aus die Orientierung dieser Schicht schnell abnimmt. Diese weiteren Wasserschichten können allein das „gelöste" Was-

[1]) A. Matthes, Kolloid-Z. **108**, 79 (1944).
[2]) E. Hubert, A. Matthes und K. Weisbrod, Kolloid-Z. **98**, 175 (1942).
[3]) Die Methoden zur Untersuchung der Fasern waren, soweit festgelegt, die von der Fachgruppe Fasern herausgegebenen.
[4]) K. Lauer u. Mitarb. J. makromol. Chem. **1**, 76 (1943).

er sein, da sich nicht vorstellen läßt, in welcher Form Wasser in den amorphen Faranteilen anderweitig „gelöst" sein sollte. Dieses Wasser der äußeren Sorptionsschichten muß in einem Gleichgewicht mit der rel. Feuchtigkeit der umgebenden Luft stehen, ebenso wie dieses Wasser beim Einbringen von Zellulosefasern in Lösungen in einem Gleichgewicht zur Konzentration der Lösungen steht[5]). Es wäre daher vorteilhafter, nicht von gelöstem Wasser zu sprechen sondern von orientierten Wasserschichten um das Primärsorbat Zellulose/Wasser.

Durch den Druck dieser Schichten beginnt nun die Volumquellung, die zu einer Aufweitung von kapillaren Hohlräumen führt, in die bei genügend hohem Dampfdruck „kapillar kondensiertes" Wasser eindringt. Diese Wasseraufnahme, die auch den Quellwert bestimmt, ist begrenzt durch die Länge der molekularen und intermolekularen Querverbindungen zwischen den Strukturelementen der Faser[6]), die durch mechanische Beanspruchung (Zerfrieren, Mercerisieren, Quellen) verlängert oder (durch Trocknen oder chemische Brückenbildung) verkürzt werden können.

Die angenäherte Gleichheit der Sorptionswärmen für alle synthetischen Zellulosefasern ist ein durch die technischen Bedingungen gegebener Zufall, da man erst neuerdings die aus dieser Erscheinung vermutete Tatsache bestätigt hat, daß die Menge an kristallisierten Anteilen der Fasern durch den Zustand der Viskose und die Koagulation bestimmt und durch anschließende Operationen wie Trocknen, Verstrecken usw. nicht mehr verändert wird[7]).

Lassen die in Tabelle 1 enthaltenen Faserdaten[8]) eine temperaturabhängige Veränderung der Fasern beim Trocknen erkennen, so erhebt sich die Frage, ob und inwieweit diese Veränderungen reversibel sind. Durch Kochen mit Wasser oder 1% Sodalösung steigt der Quellwert aller Fasern auf etwas 95 bis 100% an, ebenso die Farbstoffaufnahme. Einmal aufgetretene Faserschädigungen werden nicht mehr rückgängig gemacht, die abgesunkene Naßfestigkeit bleibt unverändert (Tabelle 2).

Tabelle 2

	DP.	Quellwert %	Farbaufnahme	Reißfestigkeit RKm trock.	Reißfestigkeit RKm feucht	Dehnung trock.	Dehnung feucht	Schlingenfestigkeit %	NaOH Löslichkeit %
Vor dem Kochen	302	84	13,3	24,2/14,3		14,1/15,8		30,2	5,56
gekocht mit H_2O	305	101	15,3	24,6/13,9		13,8/15,8		30,6	5,45
gekocht mit Soda	296	96	15,6	24,1/14,1		14,6/15,3		31,2	5,66

Die durch die Trocknung hervorgerufene Senkung des Quellwertes geht parallel mit einer Verkleinerung der inneren Oberflächen, die reversibel ist. Der Abfall der Naßfestigkeit ist irreversibel und der Verlust an Dehnbarkeit nur teilweise reversibel. Diese Erscheinungen treten aber erst bei Trocknungstemperaturen über 90° auf, da erst bei dieser Temperatur die letzten Reste gebundenes Wasser vollständig entfernt werden können. Wir haben nach mehr als 2jährigem Trocknen über P_2O_5 bei 40° bei Gewichtskonstanz immer noch 0,1 bis 0,2% Wasser in der Faser festgestellt. Die Versuchsfasern zeigten nach 9monatigem Aufbewahren bei 65% rel. Feuchtigkeit keinerlei Alterungserscheinungen, alle Faserdaten waren unverändert.

Faßt man die Erscheinungen beim Trocknen zusammen, dann ergibt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung beim Eintrocknen begrenzt quellbarer Gele, daß Querverbindungen entstehen, die zum Teil irreversibel sind. Dadurch wird die Quellung und Dehnbarkeit herabgesetzt. Durch Kochen mit Wasser wird der größte Teil dieser Querbrücken wieder gelöst, da die Beweglichkeit der die Brücken bildenden Hydroxylgruppen benachbarter Zellulosemoleküle in Gegenwart von Wasser als „Lösungsmittel" erhöht ist. Die irreversibel entstandenen Querverbindungen sind räumlich bevorzugt benachbarte Hydroxylgruppen, die während des Trocknungsvorganges soweit einander angenähert werden, daß Bindungen mit einem Energieinhalt etwa gleich dem im Zellulosekristall entstehen.

b) Der Einfluß der Trocknungsdauer auf die Quellung

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über den Einfluß der Trocknungsdauer auf den Quellwert und die übrigen Fasereigenschaften. Von derselben Fasertype als Ausgangsfaser ausgehend wurden Proben bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange getrocknet.

[5]) Champetier, Chem. Abstr. **27**, 5183; J. Tankard, J. Text. Inst. **28**, 263 (1937).

[6]) z.B. P. H. Hermans, Kolloid-Z. **109**, 86 (1944); K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 93 (1944).

[7]) O. Kratky und A. Sekora, Kolloid-Z. **108**, 169 (1944).

[8]) Aus technischen Gründen geben wir nur einen Bruchteil der erhaltenen Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 3

Temp. in °C	Stunden	Quellwert %	Farbaufnahme	Sorptionswärme	Reißfestigkeit RKm trock.	Reißfestigkeit RKm feucht	Dehnung trock.	Dehnung feucht	Schlingenfestigkeit %
20	24	125	18,7	2,78	—		—		—
20	48	118	18,2	3,10	24,5	16,2	16,5	18,6	39,2
20	96	119	17,9	3,12	24,3	16,0	15,8	18,5	39,8
105	2	92	15,3	3,56	24,3	16,5	15,8	17,8	36,7
105	4	92	15,1	3,50	24,1	15,8	15,4	18,3	37,9
105	8	87	14,6	3,64	24,7	15,9	16,1	18,3	38,4
105	24	87	13,4	3,58	24,1	13,5	15,5	17,2	36,8
120	2	84	13,1	3,60	24,2	15,4	16,0	18,6	37,8
120	6	81	13,2	3,65	23,9	14,8	15,7	17,6	36,2
120	24	78	12,1	3,58	24,0	14.1	15,4	16,2	34,7

Aus diesen Versuchsergebnissen lassen sich wiederum eindeutige Schlüsse ableiten. Mit fortschreitender Trocknungsdauer wird spezifisch für jede Trocknungstemperatur ein bestimmter unterer Quellwert erreicht. Die Größe der inneren Oberfläche wird durch die fortdauernde Trocknung nicht weiter verändert, ebensowenig die Trockenfestigkeit. Hingegen sinkt die Naßfestigkeit sowie Dehnung und Schlingenfestigkeit etwas ab, wenn die Trocknung ausreicht, auch die letzten Reste Feuchtigkeit der Fasern zu entfernen. Bei 120° erfolgt fraglos bereits teilweise Abspaltung von Wasser aus Hydroxylgruppen[4]). Das Fasergel wird also durch das scharfe Trocknen weiter eingeengt, wodurch neue Querverbindungen unter Versprödung entstehen. Da die inneren Oberflächen praktisch unverändert bleiben, genügen wenige Brücken zur merklichen Erhöhung der Sprödigkeit.

c) Einfluß der Spannung während des Trocknen

Die entwickelten Anschauungen werden gefestigt durch die Ergebnisse von Trocknungsversuchen unter Spannung. Dadurch besteht eine erhöhte Möglichkeit zur Ausbildung von Querverbindungen, es wird bei gleichbleibendem Quellwert und inneren Oberflächen die Sprödigkeit erhöht. Es liegen demnach ähnliche Verhältnisse vor wie beim Mercerisieren. Die Trocknung erfolgte 2 Stunden bei 120°.

Auch bei den Versuchen, über die in Abschnitt b und c berichtet wird, zeigen die Fasern nach dem Kochen mit Wasser oder Sodalösung einen Anstieg des Quellwertes und der Farbstoffaufnahme, während die elastischen Eigenschaften unverändert geschädigt bleiben.

Tabelle 4

	Quellwert %	Farbaufnahme	Sorptionswärme	Reißfestigkeit RKm trock.	Reißfestigkeit RKm feucht	Dehnung trock.	Dehnung feucht	Schlingenfestigkeit %
ohne Spannung	84,1	13,1	3,60	24,2	15,4	16,0	18,6	37,8
mit Spannung	84,4	13,2	3,56	24,0	13,6	15,1	16,0	31,4

d) Wiederholtes Trocknen

E. Huber, A. Matthes und K. Weisbrod haben festgestellt, daß sich durch wiederholtes Trocknen besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit schließlich ein Quellwert von etwa 55% als unterste Grenze erreichen läßt. Wir haben diese Versuche mit unserer Faser wiederholt, um die Veränderungen der inneren Oberflächen und der Querbrücken bzw. die Ursachen der Quellungsverminderungen zu ermitteln. Auch diese Versuche bestätigen in jeder Hinsicht unsere Vorstellungen und fügen sich sinngemäß den anderen Versuchen ein.

Tabelle 5

Anzahl der Trocknungen 60°/60% rF.	DP.	Quellwert %	Farbaufnahme	Sorptionswärme	Reißfestigkeit RKm trock.	Reißfestigkeit RKm feucht	Dehnung trock.	Dehnung feucht	Schlingenfestigkeit %
1	355	98,2	18,2	2,96	24,2	15,8	16,2	16,1	37,6
3	362	80,4	17,9	3.05	—		—		—
5	358	71,5	16,5	3,16	—		—		—
8	351	63,4	14,1	3,36	24,5	16,1	16,0	17,4	34,1
10	336	57,7	13,8	3,41	—		—		—
12	328	56,4	13,9	3,36	—		—		—
15	326	54,6	13,2	3,45	24,2	15,6	14,6	15,2	27,6

Nachbehandlung der Fasern mit kochendem Wasser zeigte ebenfalls die bereits beschriebenen Änderungen.

Die Ursache, weshalb bei dieser Arbeitstechnik der niedrige Quellwert von 55—60% erreicht wird sehen wir darin, daß eine jede einzelne Trocknung in Gegenwart von soviel Wasser beginnt, daß zwischen jeder Einzeltrocknung ein „Auskochen" mit Wasser erfolgt. Dabei werden, wie wir sahen, jeweils ein Teil der beim Trocknen gebildeten Brükken gelöst, die aus räumlichen Gründen (Abstand) reversibel sind. Beim neuerlichen Trocknen wird ein Teil von ihnen nunmehr irreversibel gebildet usw.

e) Dämpfen

Die Herabsetzung des Quellwertes durch Dämpfen nach Hubert, Matthes und Weisbrod ist im wesentlichen der gleiche

Vorgang. Hier erfolgt das Nacheinander von Trocknung und Lösung entstandener Brükkenbindungen in ununterbrochener Folge in einem Arbeitsgang. Sobald man den Prozeß so abschließt, daß in der Hauptsache gerade das Auskochen erfolgt, d. h. wenn Kondensation von Dampf an den inneren Oberflächen eintritt, findet man einen hohen Quellwert. Ist man in der Hauptsache im Trocknungsbereich, erhält man einen niedrigen Quellwert. Im ersten Falle sind die Dehnung und Schlingenfestigkeit nur wenig, im letzteren stark geschädigt. Sie sind aber in jedem Falle niedriger als bei der Ausgangsfaser. Die Cuoxamlöslichkeit ist in allen Fällen praktisch vollständig, die Löslichkeit in 5% NaOH unverändert.

Zusammenfassung

Aus eingehenden Untersuchungen der Faktoreigenschaften unter den verschiedensten Bedingungen getrockneter Viskosefasern ergaben sich die folgenden Tatsachen:

1. Mit steigender Trocknungstemperatur erhält man Fasern mit niedrigerem Quellwert und geringerer Farbstoffaufnahmefähigkeit. Diese Eigenschaften sind ein Maß für die Größe der inneren Oberflächen und die Länge der Querbrücken im amorphen Zelluloseanteil der Faser.

2. Die gefundenen Veränderungen der Faserdaten sind teilweise reversibel.

3. Trocknungsdauer, wiederholtes Trocknen und Dämpfen der Fasern führen zu grundsätzlich den gleichen Erscheinungen.

4. Der Trocknungsvorgang führt zur Ausbildung neuer Querverbindungen in den amorphen Faserbereichen, die aus räumlichen Gründen reversibel oder irreversibel sind. Die Bildung dieser Querbrücken ist die Ursache für alle Eigenschaften, die durch sie im Zellulosegel bedingt werden, z. B. Quellung, Sprödigkeit und Schlingenfestigkeit.

Aus dem früheren Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der früheren Technischen Hochschule zu Breslau

Zur Kenntnis der Zellulosefasern

11. Mitteilung: Die Wirkung saurer Katalysatoren beim Trocknen von Zellulosefasern

von K. Lauer, z. Z. Ägypten O. Bezner und O. Dobberstein

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. 12. 1949)

In der 10. Mitteilung[1]) hatten wir über Versuche berichtet, aus denen hervorging, daß beim Trocknen von Viskosefasern zwei Arten von Querverbindungen gebildet werden, solche die reversibel und solche, die bei der Behandlung der getrockneten Fasern mit kochendem Wasser bzw. 1 % Natronlauge irreversibel sind.

Bei beiden Arten von Querbrücken muß es sich um Nebenvalenz- bzw. H-brücken handeln, da durch sie weder die Alkalilöslichkeit noch die Cuoxamlöslichkeit der Fasern beeinflußt wird.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, bei denen Viskosefasern in Gegenwart saurer Katalysatoren getrocknet wurden. Diese Untersuchung war in Hinblick auf die Wirkung saurer Katalysatoren bei der Quellfestausrüstung unternommen worden und führte zu Ergebnissen, die in Verbindung mit den Trocknungsversuchen neue Einblicke in die Natur der Brükkenbindungen gewährten.

Die Technik der Versuche war die in der 10. Mitt. beschriebene. Eine noch niemals getrocknete Viskosefaser wurde mit der 1 proz. Lösung des Katalysators getränkt, abgeschleudert und getrocknet. In allen Fällen war die Trocknungstemperatur 100°, die Trocknungsdauer 4 Stunden.

Tabelle 1

Katalysator	DP.	Quellwert %	Farbaufnahme	Reißfestigkeit RKm trock.	Reißfestigkeit RKm feucht	Dehnung trock.	Dehnung feucht	Schlingenfestigkeit %	Cuoxamlöslichkeit %
ohne	360	89,9	18,1	24,3	16,1	16,0	18,6	37,4	93,2
Oxals.	288	80,5	18,2	20,1	12,6	12,1	13,5	20,6	52,8
Milchs.	295	82,4	17,8	21,4	13,5	13,4	15,3	26,6	73,9
Citronens.	312	86,5	18,3	20,4	13,1	12,8	16,0	30,3	54,1
Salicyls.	342	86,2	17,9	23,2	15,0	15,2	17,2	31,2	59,3
Benzoes.	333	88,2	18,6	22,3	15,1	15,1	18,0	32,3	74,9
DDD [2])	345	89,6	17,8	24,0	15,6	15,8	17,8	33,5	54,3

Aus den Faserdaten ergibt sich, daß die innere Oberfläche der Fasern unverändert geblieben ist, nicht hingegen die in der Schlingenfestigkeit, der Reißfestigkeit und Dehnung sich aussprechenden Eigenschaften. Besonders auffallend ist das Abfallen der Cuoxamlöslichkeit. Behandelt man die Fasern mit kochendem Wasser oder Sodalösung, so bleibt im Gegensatz zu den ohne Katalysator

[1]) Kolloid-Z. **116**, 28 (1950).

[2]) p,p'-Dioxy-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure.

getrockneten Fasern der Quellwert niedrig. Alle übrigen Eigenschaften der Fasern bleiben unverändert.

Tabelle 2
Untersuchung der mit Oxalsäure behandelten Faser

Behandlung	Quellwert %	Farbaufnahme	Schlingenfestigkeit %	Cuoxamlöslichkeit %
Ausgangsfaser	80,5	18,2	20,6	52,8
H_2O — 2 St. — gekocht	82,2	17,9	20,4	56,3
2% Soda — 2 St. — kalt	81,6	18,4	21,0	57,7
2% Soda — 2St. — gekocht	80,8	18,1	20,6	57,4
2% NaOH — 2 St. — 90°	81,2	17,6	21,2	58,8
n/10 Essigs. — 2 St. — gekocht	80,8	18,0	20,5	55,3

Es ist demnach unter der Einwirkung der Säuren eine neue Art Brückenbildung eingetreten, vorzüglich irreversibler Art, die zu einer Vernetzung führt, die den Quellwert herabsetzt und eine teilweise Cuoxamunlöslichkeit bedingt. Diese Art der Brücken muß verschieden von der durch Trocknung erzielbaren bzw. von der Kristallbindung der Zellulose sein, denn in beiden Fällen ist die Cuoxamlöslichkeit praktisch vollkommen.

Ob es sich hier um eine Verätherung, eine innere Veresterung mit Carboxylgruppen oder eine Anhydridbildung handelt ist nicht weiter untersucht worden[3]). Durch kalte Natronlauge von 2% wird nur ein kleiner Teil der Cuoxamunlöslichkeit rückgängig gemacht, durch 10% Natronlauge wird soviel aus der Faser herausgelöst, daß eine einwandfreie quant. Bestimmung infolge schwankender Ergebnisse unmöglich war. Durch Behandeln mit n/10 Essigsäure in der Hitze tritt ebenfalls keine wesentliche Veränderung ein.

Es wurden nunmehr Versuche angesetzt unter Verwendung saurer Sulfate bei pH 1,4. Die erhaltenen Quellwerte bei drei Temperaturen sind Abb. 1 zu entnehmen. In allen untersuchten Fällen sinkt der Quellwert stark ab unter starker Schädigung der Fasereigenschaften. Die Reißfestigkeit ist z. T. bis über die Hälfte abgesunken, die Schlingenfestigkeit unbestimmbar geworden. Von den Alkalibisulfaten ist bei gleichem pH $NaHSO_4$ wirksamer als $KHSO_4$.

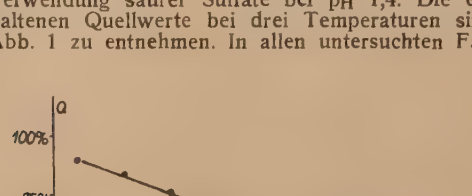


Abb. 1

In Vergleichsversuchen wurde in Gegenwart eines Aminosäurepuffers bei pH 2,6 gearbeitet. Die entsprechenden Quellwerte sind in Abb. 1 punktiert wiedergegeben. Durch den Puffer wird der Quellwert nicht wesentlich geändert, hingegen die schädigende Wirkung der Säure herabgesetzt.

Tabelle 3
Trocknungsversuche mit sauren Sulfaten mit und ohne Puffer

Behandlung	DP.	Quellwert %	Farbaufnahme	Reißfestigkeit RKm trock.	Reißfestigkeit RKm feucht	Dehnung trock.	Dehnung feucht	Schlingenfestigkeit %	Cuoxamlöslichkeit %
Ausgangsfaser	348	90,2	17,9	24,5/15,9		16,5/18,4		37,9	97,2
Ammonbisulfat	264	63,5	15,3	12,6		9,8		–	61,5
Ammonbisulfat +P	304	59,4	16,8	15,8		13,5		–	65,7
$NaHSO_4$	250	60,0	15,5	12,3		13,1		–	61,2
$NaHSO_4$ +P	296	64,2	17,2	18,4		11,7		–	54,4
$KHSO_4$	285	71,3	16,2	14,9		14,8		–	63,9
$KHSO_4$ +P	315	66,3	18,3	15,3		9,9		–	55,0
Zn-bisulfat	184	59,8	14,9	–		–		–	75,8
Zn-bisulfat +P	265	60,0	16,5	–		–		–	65,5
$CuHSO_4$	205	57,9	–	–		–		–	70,2
$CuHSO_4$ +P	296	61,8	–	–		–		–	64,0
saures Anilins.	268	58,2	–	20,9/13,5		15,3/16,9		26,2	40,3
saures Anilins. + P	315	75,1	–	21,3/14,0		14,8/16,7		32,1	48,5
2 Mal getrocknet nach-H_2O-Behandlung	342	86,3	18,1	25,1/16,0		17,4/18,6		37,4	94,8

Die mit Cu- bzw. Zinkbisulfat behandelten Fasern sind zerstört, die mit den Alkalibisulfaten stark geschädigt. Aus den Versuchen mit gepufferten Lösungen ist eine günstige Wirkung der Puffer auf die Fasereigenschaften zu entnehmen, die jedoch nicht ausreicht, die Schädigung zu verhindern. Anilin wirkt bereits als Puffer, durch den Zusatz des Aminosäurepuffers wird in erster Linie die quellungsvermindernde Wirkung des Katalysators herabgesetzt, ohne daß eine geringere faserschädigende Wirkung auftritt.

Mit den stark sauren Katalysatoren werden an den Fasern Wirkungen erzielt, die es nicht erlauben, aus ihnen auf die Natur der neu entstehenden Brückenbindungen zu schließen. Wir haben es bei den so getrockneten Fasern mit bereits soweit veränderten Gebilden zu tun, die nicht mehr als Zellulosefasern anzusprechen sind.

Es wurde noch die Menge des verwendeten Aminosäurepuffers variiert. Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 2 und 3 zusammengefaßt. Die Menge des Puffers hat keinen Einfluß auf den entgültigen Quellwert und die in der Schlingenfestigkeit zum Ausdruck kommende Faserschädigung ist eine Funktion des Quellwertes.

[3]) Aus äußeren Gründen mußten die Untersuchungen abgebrochen werden.

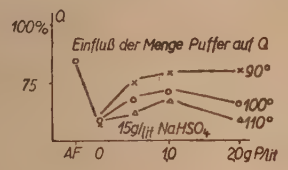


Abb. 2

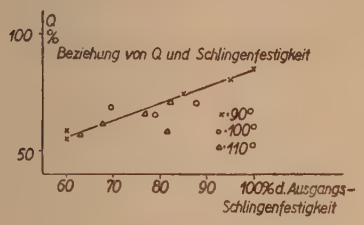


Abb. 3

Die gefundenen Quellwerte sind gegen kochendes Wasser und Sodalösung nur teilweise beständig, die Cuoxamlöslichkeit bleibt fast unverändert. Jedenfalls ergibt sich auch aus dieser Untersuchung das Nebeneinander der Brückenbindungen, wie sie beim Trocknen ohne Katalysator entstehen und der Brückenbindungen, wie sie bei der Behandlung mit schwachen Säuren auftreten.

In diesem Zusammenhang ist es interessant darauf hinzuweisen, daß mit Formaldehyd quellfest ausgerüstete Fasern, die allgemein mit dem Quellwert der Baumwolle von etwa 60% ausgerüstet werden, eine durchschnittliche Cuoxamlöslichkeit von 40 bis 50% und eine Löslichkeit in 6 proz. Natronlauge unter 10% zeigen. Dies zeigt, daß die mit sauren Katalysatoren allein erzielbare Quellwertverminderung einen ähnlichen Vorgang darstellt, wie die Ausbildung von Querbrücken unter Einbau von Methylenbrücken, daß jedoch durch die Verlängerung dieser Querbrücken die mechanischen Eigenschaften der Fasern in höherem Maße geschont werden. Immerhin ist es bekannt, daß eine Quellfestausrüstung bis zu einem Quellwert von etwa 60% niemals ohne Faserschädigung möglich ist, falls sie auf dem Einbau von Querbrücken beruht.

Zusammenfassung

Eine eingehende Untersuchung der Fasereigenschaften unter verschiedenen Bedingungen getrockneter Viskosefasern mit und ohne Verwendung saurer Katalysatoren ergab:

1. Beim Trocknen von Viskosefasern bilden sich im amorphen Teil der Fasern Querverbindungen. Diese Querverbindungen sind zweifacher Art, da sie reversibel und irreversibel sind. Aus der unveränderten Löslichkeit der Faser kann man schließen, daß es sich bei diesen Querbrücken um Nebenvalenz- bzw. H-Brücken zwischen benachbarten Zellulosemolekülen handelt. Die irreversiblen Bindungen unterscheiden sich von den reversiblen lediglich durch den Abstand der Hydroxylgruppen.

2. In Gegenwart saurer Katalysatoren ist eine neue Art Brückenbildung feststellbar durch die abnehmende Cuoxamlöslichkeit der Fasern. Diese Brücken können nicht Hydroxylbrücken sein, da diese selbst im Zellulosekristall durch Cuoxam lösbar sind.

Wissenschaftliche und Technische Sammelberichte

Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen

Teil III*)

Von Kurt Brass (Prag, dzt. Lindau) (Eingegangen am 27. August 1949)

B. Fasern tierischer Herkunft

1. Schafwolle

1. Wollfaser

Das Bureau of Standards der Ver. Staat. v. Amerika stellt fest[220]), daß der Gehalt der Kutikula an Cystin und Serin erheblich höher, der an Arginin und Tyrosin dagegen niedriger ist, als dem Durchschnitt der Gehalte dieser Bausteine der Wolle entspricht. — Die Aufnahme von Kupfersulfat[221]) prüfte K. S. La Fleur. Im Gleichgewicht bei gewöhnl. Temperatur kommt auf 2 an die Aminogruppen der Wolle gebundene Kupferatome ein über Kupfer an Carboxylgruppen gebundenes Sulfat-Ion. Bei Kochtemperatur ist das Verhältnis 3 : 1. — Der gleiche Forscher fand, daß bei zunehmender Belichtungsdauer sich Wolle rascher netzt und die Alkalilöslichkeit zunimmt. Die Belichtung öffnet die Cystinbindungen, wodurch eine Vermehrung der polaren Gruppen erfolgt, was die erhöhte Wasseraufnahme verständlich macht. — Grüne Haare von Arbeitern der Kupferbergwerke und -werke werden von A. Schöberl dahin gedeutet[222]), daß infolge der Reaktionsfähigkeit des Haarkeratins zunächst Kupfer eingelagert wird (braune Cuprostufe) und dann eine Autoxydation der eingelagerten Kupferverbindung erfolgt (grüne Cupristufe). — W. Kirst untersuchte die Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen und von Chlormethyl-

*) Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. 114, 174 (1943).

220) Text. Mfr. 1944, 269 nach Textilber. 28, 394 (1947).

221) Am. Dyestuff Reporter 35, 383 (1946) nach Textilber. 28, 142 (1947) u. Text. Res. J. 18, 39 (1948) nach Text. Prax. 3, 220 (1948).

222) Naturwiss. 34, 217 (1947).

äthern auf Keratin und behandelt „Waschfestere Wolle“[223]). Im Gegensatz zur Einwirkung von Diazomethan, das die Alkalibeständigkeit der Wolle herabsetzt, führt die Einwirkung von Bis-diazo-hexamethylen sowohl auf gewöhnliche, als auch auf Wolle, die nach M. Harris mit Thioglykolsäure reduziert wurde[224]), zu einer Erhöhung ihrer Alkalibeständigkeit. Dies wird mit der Bildung beständigerer neuer Brückenglieder erklärt. Chlormethyläther greifen nicht die Cystinbindung an, sondern es erfolgt durch Einbau von Methylengruppen eine Vernetzung der Polypeptidketten. Solche Wolle ist in Alkali viel schwerer löslich und hat auch andere Vorteile, die in Verbindung mit dem Harris-Verfahren sich noch vergrößern. Letzteres läßt sich übrigens mit der von Speakman vorgeschlagenen Behandlung mit Metallsalzen von mit Sulfit reduzierter Wolle verbinden. — Die Beobachtungen von Kirst wurden von E. Elöd und H. Zahn bestätigt[225]); als empfindliche Probe für neu gebildete Querverbindungen erwies sich die Bestimmung des Erweichungsraums (Superkontraktion, Längenverkürzung). Auf die umfangreichen Mitteilungen der gleichen Forscher über neuere Probleme der Wollforschung[226]) kann infolge des beschränkten Raumes nicht eingegangen werden. Die wichtigsten finden sich auch in einem Vortrag von Astbury[159]). Weiter liegt vor ein Beitrag der Genannten zur Superkontraktion[227]), der zu dem Schluß kommt, daß sie auf einer Spaltung von Wasserstoffbrücken beruhe (siehe dagegen Astbury). Als Ursache der Zunahme der Superkontraktion tierischer Haare in Phenol bei $pH > 5$ wird eine gleichzeitige Spaltung von Cystin- und Wasserstoffbrücken und als Ursache der SK von Keratinfasern durch Phenol bei pH 5 u. < 5 lediglich eine Spaltung von Wasserstoffbrücken angenommen. — Die oben erwähnte waschfestere Wolle (Kirst) ergibt sich durch Behandlung mit reaktionsfähigen Dihalogeniden, oder mit Diäthylenharnstoffen. Diese Derivate des Äthylenimins[192]) reagieren mit noch unbekannten Gruppen des Keratins. — Die viskoelastischen Eigenschaften der gestreckten Keratinketten[228]) untersuchten L. Peters und J. B. Speakman, nachdem die Entfaltung der gefalteten und vernetzten Peptidketten mit Ameisensäure gelungen war. Es wurde eine Theorie von den Gleichgewichtsverschiebungen aufgestellt. — Dauerhaft fixierte Wolle kann nach A. J. Farnworth und J. B. Speakman aus diesem Gleichgewicht gebracht werden[229]) durch Behandlung mit 2,4-Dinitrobenzol, ein weiterer Beweis, daß freie Aminogruppen für Vernetzung wichtig und für Fixierung verantwortlich sind. — Es kommen nach E. Elöd und H. G. Fröhlich bei der Einwirkung von Säuren auf Wolle in Betracht[230]) die Bindungen von Wasserstoffionen an die Carboxylionen, von Anionen an die Aminogruppen, von Säuren im niedrigen pH-Bereich an die ionisierten Peptidgruppen und die dem Henryschen Gesetz folgende Aufnahme nicht dissoziierter Säuremolekeln. — Zur Feststellung von Schäden der Wollfaser[231]) empfiehlt H. Zahn die Bestimmung von Bruchdehnung, Alkalilöslichkeit, Superkontraktion, Schwefel und die Ausführung von Färbungen. — Auf Grund mikroskopischer Studien will A. F. Barker nachweisen[232]), daß die Schuppenschicht eine gefaltete Außenhaut oder Scheide sei, ein Gittergewebe, das durch rascher wachsende Fibrillen gebildet wird. Im Querschnitt ist die Wolle isotrop, im Längsschnitt doppelbrechend. — Nach röntgenologischen und elektronenmikroskopischen Beobachtungen[233]) bezweifeln J. L. Farrant u. Mitarb. die parallele Lagerung der Molekelketten zur Faserachse. Sie nehmen an, daß der amorphe Teil aus sphäroiden Keratinmolekeln, die Fibrillen aus geordneten Globulinfaserbündeln bestehen. — Über eine neue Technik für Untersuchungen im Elektronenmikroskop und die damit gewonnenen Erkenntnisse[234]) berichtet L. G. Davis. Ein Abdruck der Faseroberfläche in einem thermoplastischen Film wird durch Kondensation von Chromdampf kontrastreich gemacht und auf einer Stahlgaze beobachtet. Die Wollschuppen erwiesen sich vollkommen glatt. Von Hypochlorit werden sie angegriffen. Unter ihnen befindet sich eine Haut. Auch Ch. J. Gorte u. A. L. Houwink finden im Elektronenmikroskop keine Struktur der Schuppen[235]). Ihr Inneres ist eine feste Masse und wird durch Trypsin schwammig verändert, das die übrigen Zellen in Fibrillen zerlegt. Diese zeigen etwa den gleichen

---

[223]) Textilber. **28**, 169, 314 u. 394 (1947) u. **29**, 236 u. 350 (1948).

[224]) Später gaben M. Harris u. A. E. Brown eine andere Reduktionsmethode mittels Natriumhyposulfit u. Äthylendibromid an, Amer. Dyestuff Reporter **36**, 316 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 149 (1948), s. a. Ind. Eng. Chemistry **40**, 316 (1948) nach Text. Prax. **3**, 59 u. 401 (1948).

[225]) Textilber. **29**, 17 u. 269 (1948).

[226]) Textilber. **28**, 217, 253, 291 u. 360 (1947), s. a. H. Zahn, Text. Prax. **3**, 3 (1948) u. ebenda **4**, 329 (1949), sowie H. Lindley, Chemische Konstitution des Keratins, Chem. Zbl. **1947**, II, 136 u. J. B. Speakman, Querverbindungen in Keratin, Text. Rdsch. **2**, 243 (1947) nach Textilber. **29**, 317 (1948, ferner M. R. Frency, Kräuselung der Wolle, Nature **160**, 799 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 398 (1948).

[227]) Textilber. **30**, 17 (1949), s. a. S. Blackburn u. H. Lindley, Mechanismus von Fixierung und Schrumpfung der Wollfaser, J. Soc. Dyers Colourists **64**, 305 (1948) nach Text. Prax. **4**, 36 (1949). Ferner P. Alexander, Superkontraktion mithilfe von Lithiumbromid-Lösung, Research **2**, 246 (1949) nach Textilber. **30**, 350 (1949).

[228]) J. Text. Inst. **1948**, 253 nach Text. Prax. **4**, 141 (1949) u. Textilber. **30**, 207 (1949).

[229]) Nature **161**, 890 (1948) nach Text. Prax. **4**, 142 (1949).

[230]) Textilber. **30**, 239 (1949).

[231]) Textilber. **30**, 215 u. 275 (1949).

[232]) Text. Mfr. **1948**, 256, 313 u. 588 nach Text. Prax. **4**, 79 u. 243 (1949).

[233]) Nature **159**, 535 (1947) nach Textilber. **29**, 282 (1948).

[234]) Text. Recorder **1948**, 51 nach Text. Prax. **4**, 141 (1949), s. a. Tech. News Bull. Natl. Bur. Standards **32**, 72 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 237 (1948) sowie M. Swerdlow u. G. S. Seeman, Text. Res. J. **18**, 536 (1948) nach Textilber. **30**, 81 (1949), weiter G. Hansmann u. L. Pietsch, Elektronenmikroskopische Abbildungen von Membranfilteroberflächen, Naturwiss. **36**, 250 (1949). — Über Netzstruktur s. a. die Lit. 158, 159 i. Teil II.

[235]) Proc. Roy. Acad. (Netherlands) **2**, 51 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 96 u. 406 (1949).

Durchmesser wie die Teilchen von gemahlener Wolle. — Es folgen Angaben über einige Veröffentlichungen, die die Proteinfasern und die Verbesserung ihres Gebrauchswerts berühren, auf die ich des Raummangels wegen nicht eingehen kann.

Literatur zu 1:
A. Schöberl, Neue Methode zur Einführung von Schwefel in Eiweißstoffe und Neue Synthesen schwefelhaltiger Aminosäuren, Angew. Chem. A. **60**, 7, 249 u. 308 (1948), s. a. F. Micheel, ebenda S. 69.
K. Wirtz, Wasserstoffbindungen u. Proteineigenschaften, Angew. Chem. A. **60**, 25 (1948).
K. Behringer, Synthese des Cystins, Ber. dtsch. Chem. Ges. **81**, 326 (1948).
G. Scheibe, Eiweißmolekeln, ihr Feinbau und ihr physikalisch-chemisches Verhalten. Naturwiss. **35**, 168 (1948).
F. Micheel u. Mitarb., Einführung von schwefelhaltigen Gruppen in Proteine, Ber. dtsch. Chem. Ges. **82**, 131 (1949).
A. Schöberl, Zusammenhänge in der Chemie schwefelhaltiger Naturstoffe, Naturwiss. **36**, 121 u. 149 (1949).
F. Micheel u. B. Herold, Die Struktur der Eiweißstoffe, Naturwiss. **36**, 157 (1949).

2. Schädlinge der Wolle und ihre Bekämpfung

Über neuzeitliche Mittel zur Bekämpfung der Kleidermotte, tineola biselliella[236]), berichtete P. Läuger, während H. Stötter die Entwicklungsgeschichte des deutschen „Eulan" schildert[237]). Dieses und das schweizerische „Mitin" scheinen trotz der unzähligen neuen Insekticide[238]) heute den wirksamsten Mottenschutz zu bieten. Man nimmt an, daß „Eulan neu" die Spaltung der Disulfidbrücken verhindert. Bleiben sie unverändert, so greifen die Motten nicht zu. Es handelt sich also um kein Fraßgift, sondern „Eulan" übt eine abschreckende Wirkung vor dem Fraß auf die Motten aus. Es schützt auch gegen Zerstörungen gewisser dermestidischer Käferarten. — „Gammexane" (γ-Hexachlorcyclohexan)[239]) und Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT)[162]) werden als Schutz gegen Motten empfohlen. — Nach dem Verfahren von Harris[224]) behandelte Wolle ist gleichfalls geschützt gegen die Motte[240]). — Als sichersten Schutz gegen Angriffe von Bakterien hat sich die Chromierung[241]) erwiesen. Färbungen auf Chrombeize oder nachchromierte Färbungen schützen besser als Färbungen von komplexen Chromfarbstoffen. Auch Desinfektionsmittel (Salizylsäure usw.) schützen vor Mikroben, ebenso wie Gerbstoffe („Tanigan")[242]). In diesem Sinn wirkt auch „Protektol". — Der Einfluß des Schweißes auf Schädigungen saprophyter Bakterien[12]) ist stark abhängig vom pH. — Gegen drei bestimmte Schimmelpilze[243]) gewähren nach S. Berk vollständigen Schutz gewisse organische Mercuri- u. Zinksalze, ferner Kupferpentachlorphenolat und Dioxydichlordiphenylmethan. Durch den Schimmelpilz, microsporum gypseum, und die Bakterie pseudomonas sp. werden die Schuppen nicht, wohl aber die Rindenzellen angegriffen[244]). Gegen Schimmelpilze und Fäulniserreger bewährt sich „Eulan" NK.

Literatur zu 2:
R. Zinkernagel, Erkennung von Insektenschäden an Wolle, Text. Rdsch. **1948**, 268, nach Text. Prax. **4**, 83 (1949).
Schweiz. Verband f. Materialprüf. d. Techn., Prüfung der Unangreifbarkeit der Wolle durch Motten, Text. Rdsch. **4**, 65 (1949) nach Textilber. **30**, 175 (1949).

3a. Waschen

Für die Seife-Soda-Wäsche von Schur- und Gerberwolle[245]) bewährt sich das Verhältnis Carbonat zu Bicarbonat von 1:0,5 bis 1:2. Ungereinigte Gerberwolle[246]) wird mit verdünnter Salzsäure, dann mit alkalischem Wasser und schließlich mit einer organischen Säure (pH 4,5—5,8) behandelt. — Die Einhaltung des isoelektrischen Punktes (pH 4,5—4,8) wird heute beachtet und so die Schädigung der Wolle vermieden. Geeignete Waschmittel[247]) sind die „Leonile", O, aus Oleylalkohol, und FFO, Diisoheptylphenyl-β-naphthol, das mit Aethylenoxyd kondensiert ist. Ferner werden empfohlen die „Emulphore" A und STS, Diisohexylheptyl-phenole, kondensiert mit Aethylenoxyd, in Mischung mit Mineralöl, die alle in wässriger Dispersion und ohne Soda verwendet werden. Auch Mersolate[33]) eignen sich. — Wollwaschwässer, die Eiweißstoffe, Seife und Alkali enthalten,[248]) werden mit Calciumhypochlorit behandelt um die Fremdstoffe niederzuschlagen und vom Wasser und Fett zu befreien. — Den Waschvorgang an Roh-

---

[236]) Helv. chim. Acta **27**, 71 u. P. L. H. Martin u. P. Müller, 892 (1944), sowie Chemie **57**, 53 (1944), s. a. A. Mylius u. H. Koechlin, Helv. chim. Acta **29**, 405 (1946) nach Chem. Zbl. 1947 II 30.

[237]) Angew. Chem. A. **59**, 145 (1947), s. a. Praktische Anwendung und Nachweis von Eulan, Textilber. **28**, 177 (1947).

[238]) R. Riemenschneider, Angew. Chem. A. **59**, 250 (1947) u. **60**, 70 u. 138 (1948), s. a. Angew. Chem. B. **20**, 317 u. 354 (1948) u. Chem. Ing.-Technik **21**, 46 (1949).

[239]) Angew. Chem. B. **19**, 83 (1947) u. A. **59**, 63 (1947) u. **60**, 138 u. 341 (1948).

[240]) A. P. nach Text. Prax. **3**, 59 (1948).

[241]) M. Nopitsch, Textilber. **29**, 323 (1948) u. **28**, 233 (1947).

[242]) Textilber. **29**, 288 (1948).

[243]) Amer. Dyestuff Reporter **36**, 541 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 445 (1948).

[244]) G. R. Mandels u. Mitarb., Text. Res. J. 1948, 224 nach Text. Prax. **3**, 322 (1948). C. N. Tewari u. Mitarb., Bestimmung von 2,4-Dinitro-α-naphthol und Martiusgelb in Wollstoffen, J. Sci. Ind. Research (India) **7** B, 133 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 312 (1949), s. a. W. H. Stahl u. Gen., Arch. Bio. chem. **20**, 422 (1949) nach Text. Techn. Dig. **6**, 517 (1949).

[245]) A. L. Dubeau u. G. P. Vincent, Amer. Dyestuff Reporter **35**, 469 (1946) nach Text. Prax. **3**, 93 (1948).

[246]) H. A. Bechthold, Textilber. **28**, 144 (1947).

[247]) Aus deutschen Forschungsurkunden entnommener ausländischer Bericht, Text. Mfr. **73**, 375 (1947) nach Textilber. **29**, 71 (1948).

[248]) J. L. Campanella, Text. Techn. Digest 5, 101 (1948).

wolle[249]) verfolgen E. A. Leonard u. A. R. Winch durch Extraktion des in der Wolle verbliebenen Fettes mit Tetrachlorkohlenstoff. — Das Ende des Spülens[250]) wird von Ph.-Cl. Coviaux durch eine elektrische Messung ermittelt, die davon ausgeht, daß es dann beendet ist, wenn das ablaufende Spülwasser die gleiche Leitfähigkeit zeigt, wie das reine Wasser. — Als Waschmittel für Rohwolle[251]) wird sowohl Laurinylsulfat — wonach das Restfett weniger als nach der Seifenwäsche betrug — als auch Arylsulfonat (pH-Bereich 9—11) verwendet. — Von K. O. Dobozy wird hervorgehoben, daß in der sauren Wäsche (pH 4,9) Wolle nicht filzt und ihre Elastizität nicht verliert, in der neutralen Wäsche 9% und in der Sodawäsche 40—60% ihrer Elastizität einbüßt.[252])

Literatur zu 3a:

O. M. Morgan u. J. E. Walter, Waschen von Wollstoff bei niedriger Temperatur mit einem synthet. organ. Waschmittel („Nacconol" ähnl. „Igepal"), Amer. Dyestuff Reporter **38**, 374 (1949) nach Textilber. **30**, 382 (1949).

K. S. La Fleur, Relative Wirksamkeit von Netzmitteln an Wollstoff, ebenda S. 367.

P. P. Townend u. W. Tweedle, Einfluß der Temperatur beim Waschen von Merinowolle, J. Textile Inst. **40**, 389 (1949) nach Textilber. **30**, 436 (1949).

3b. Walken

Die saure Walke[253]) hat an Bedeutung gewonnen wegen der zunehmenden Beimischung von Zellwolle zu Wollgeweben. Man verwendet organische Säuren und beachtet den isoelektrischen Punkt. Milchsäure eignet sich sehr gut. Als Zusätze werden „Leonil" S, „Igepon" T, „Gerbo" u. a. empfohlen.

3c. Filzen

Die kinetische Reibung von Wolle im Zusammenhang mit der Frage des Filzens behandelt K. R. Makinson[254]). — Es besteht nach J. Menkart u. J. B. Speakman Abhängigkeit des Walkvorganges[255]) von der Temperatur nur für die saure Walke, weil die Cystinbindung im alkalischen Medium bei einer bestimmten Temperatur gelöst wird. Dies kann auch durch Weichmachen der Haarspitzen mittels Mercurinitrat und durch Härtung der Wurzelenden mittels Mercuriazetat erreicht werden.

3d. Bleichen

Es sind keine besonderen Neuerungen zu verzeichnen[19]). Nach wie vor wird im Anschluß an die Wäsche mit Schwefeldioxyd oder Natriumperoxyd, Perborat oder Wasserstoffperoxyd (pH 3,5—5,5) oder Natriumhyposulfit („Blankit") gebleicht. In der kontinuierlichen Wollbleiche hat sich besonders Wasserstoffperoxyd bewährt[140]), da der zurückbleibende Träger, das Wasser, praktisch ohne Bedeutung ist. Natürlich findet auch die optische Bleiche[25]) Anwendung. Es kommt dafür „Blankophor" WT in Frage[247]).

3e. Chloren

Wie dieses mit dem Filzen zusammenhängt behandelt H. Phillips[256]). Wenn das übliche Chloren infolge von Feuchtigkeit heftiger wird und das Innere der Faser erfaßt, verliert diese ihre Filzkraft. Trockenes Chloren führt zu der beim Färben bevorzugten Wolle. Wird unfilzbar gewordene Wolle mit der Protease Papain und Natriumbisulfit behandelt, so erfolgt Entfernung der Schuppen, während an der Unfilzbarkeit nichts verändert wird[257]). — Chlorierung und Schwächung der Filzkraft kann nach H. Zimmermann auch in angesäuerter Chlorsulfonamidlösung[258]) erfolgen.

Literatur zu 3e:

M. Harris u. Mitarb., Reaktion zwischen Wolle u. aktivem Chlor, Ind. Eng. Chemistry **40**, 2280 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 6 (1949).

4a. Verrichtungen gegen das Filzen

In 3e wurde schon die Erzielung der Filzträgheit erwähnt. Sie wird weiterhin erreicht mit einer alkoholischen Lösung von Sulfurylchlorid[259]) oder mit Siliciumtetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, wobei durch die Wollfeuchtigkeit Kieselsäure niedergeschlagen wird. — Bei Anwendung organischer Siliconpolymerer[260]) spielen hydrolysierbare-Si-NH-Bindungen eine Rolle[261]). — Es wird auch die Einlagerung von Vinyl- und Styrolabkömmlingen, sowie von Acrylestern vorgeschlagen[262]). — Die Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd.[263]) sieht vor, Wolle mit einer Lösung von Ätznatron in einer Mischung von Alkohol und Trichloräthylen unfilzbar zu machen. — Bekannt geworden ist auch die Anwendung von Triazinabkömmlingen, den Mel-

[249]) Amer. Deystuff Reporter **37**, 202 (1948) nach Textilber. **29**, 359 (1948) u. Text. Prax. **3**, 325 (1948) u. **4**, 299 (McGregor); s. a. Verfahren der Mathieson Alkali Works zum gleichzeitigen Waschen und Bleichen der Rohwolle (unter Mitverwendung von Chlorit, siehe Abschnitt A I (3), Journ. Soc. Dyers Colourists **65**, 313 (1949) nach Textilber. **30**, 436 (1949).

[250]) L'Ind. Text. **65**, 153 (1948) nach Textilber. **29**, 359 (1948) u. Text. Prax. **3**, 265 (1948).

[251]) C. Roches, L'Ind. Text. **65**, 237 (1948) nach Text. Prax. **4**, 80 (1949).

[252]) L'Ind. Text. **65**, 297 (1948) nach Text. Prax. **4**, 145 (1949).

[253]) Textilber. **29**, 428 (1948) u. **30**, 80 u. 269 (1949), s. a. R. Zelinka, Über die Tuchwalke, ebenda S. 263 u. R. H. Williams, Text. Manufaturer **75**, 289 (1949) nach Textilber. **30**, 383 (1949).

[254]) J. Text. Inst. **38**, 332 (1947) nach Textilber. **29**, 249 (1948).

[255]) J. Soc. Dyers Colourists **64**, 14 (1948) nach Text. Prax. **3**, 188 (1948).

[256]) Dyer **96**, 299 (1946) nach Textilber. **28**, 141 (1947).

[257]) S. a. Amer. Wool Cotton Reptr. **63**, 54 (1949) nach Text. Techn. Digest **6**, 233 (1949).

[258]) Amer. Dyestuff Reporter **36**, 473 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 328 (1948).

[259]) A. J. Farnworth u. J. B. Speakman Wirkung von Sulfurylchlorid auf Wolle, Nature **161**, 850 (1948) nach Text. Prax. **4**, 141 u. 469 (1949), s. a. Text. Techn. Dig. **6**, 888 (1949).

[260]) Textilber. **3**, 44 (1949).

[261]) P. Alexander u. Mitarb., J. Soc. Dyers Colourists **65**, 107 (1949) nach Textilber. **30**, 201 (1949), s. a. den Bericht in Text. Prax. **4**, 298 u. 346.

[262]) J. B. Speakman u. T. Barr A. P. von 1946 nach Kunststoffe **37**, 137 (1947).

[263]) W. H. Watson u. F. C. Wood, Dyer **99**, 32 (1948) nach Textilber. **29**, 431 (1948).

min-Harzen[93]) zur Verhütung des Filzens[264]). Auch nach dem Verfahren von Harris wird das Filzen verhindert[224]) [240]).

4b. Verrichtungen gegen das Schrumpfen

Ausländische Verfahren[265]) verwenden Permanganatlösungen und beseitigen dann das Mangandioxyd wie üblich, oder mit Salzsäure, wobei das entstehende Chlor den Schrumpfwiderstand und die Filzträgheit noch erhöht. — Auch Mischungen von Permanganat und Natriumhypochlorit finden Verwendung[266]). — Behandlung in einer wäßrigen Emulsion von Mischpolymeren aus Butadien und Methacrylsäureester fördert den Schrumpfwiderstand und schwächt die Filzkraft[267]). — Gegen das Schrumpfen lassen sich auch „Koloc"[78]) und „Lanaset" verwenden[268]). — Ein anderes Verfahren empfiehlt Behandlung in einer alkohol. Lösung von Ätzkali, gute Befreiung vom Alkali und Neutralisierung mit Schwefelsäure[269]). — Wässrige Hypochloritlösungen erzielen bei p_H 8—9 eine Wolle, die kaum eine Veränderung aufweist und nicht schrumpft. Die Reibung zwischen den einzelnen Fasern ist vergrößert worden[270]). Weiter wird empfohlen eine Vorbehandlung mit Formaldehyd und Chlorierung mit Chlorsulfaminsäure[271]). Auch N-Dichlorhydantoin-lösung mit Bisulfitlösung gemischt, wird empfohlen[272]). — Günstige Ergebnisse erzielte auch „Kaurit" 140, die Tetramethylolverbindung des Äzethylen-diharnstoffs[273]).

[264]) P. Wengraf, Text. Rdsch. **3**, 1, 42 u. 79 (1948) nach Text. Prax. **3**, 405 (1948), s. a. F. J. Marshall u. S. J. Aulabaugh, Lage von Melaminharz („Resloom") in der Wolle, Text. Res. J. **17**, 622 (1947) nach Textilber. **29**, 72 (1948). A. Landolt, Text. Rdsch. **3**, 108 u. 152 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 308 (1949) u. C. R. Stock u. D. J. Salley, Text. Res. J. **19**, 41 (1949) nach Text. Prax. **4**, 247 (1949).

[265]) Wolsey Ltd. Austr. P. von 1945, nach Text. Techn. Digest **6**, 231 (1949) u. E. P., Dyer **100**, 765 (1948) nach Textilber. **30**, 85 (1949); s. a. P. Alexander u. Mitarb., Behandlung der Wolle mit saueren Permanganat-Lösungen, J. Soc. Dyers Colourists **65**, 152 (1949) nach Text. Prax. **4**, 470 (1949).

[266]) Text. Mercury u. Argus **118**, 721 (1948) nach Textilber. **29**, 396 (1948).

[267]) Montclair Research Corp, Austr. P. von 1945, nach Text. Techn. Digest **6**, 234 (1949).

[268]) K. H. Barnard, Modern Plastics **25**, 104 (1947) nach Kunststoffe **38**, 118 (1948) u. Textile Recorder 1949 nach Text. Prax. **4**, 298 (1949).

[269]) M. Lipson, Text. Mfr. **73**, 347 (1947) nach Textilber. **28**, 438 (1947).

[270]) J. Lindberg u. N. Gralén, Text. Res. J. **18**, 287 (1948) nach Text. Prax. **3**, 406 (1948) u. **19**, 83 (1949) nach Text. Techn. Dig. **6**, 426 (1949), s. a. M. Harris u. D. Frishman, Amer. Dyestuff Reporter **37**, 52 (1948) nach Textilber. **29**, 217 (1948) u. Amer. Dyestuff Reporter **38**, 326 (1949) nach Textilber. **30**, 332 (1949).

[271]) Amer. Dyestuff Reporter **36**, 788 (1947) nach Textilber. **29**, 217 (1948), s. a. Austr. P. von 1946, nach Text. Techn. Digest **6**, 96 (1949) u. Alrose Chemical Co., J. Soc. Dyers Colourists **64**, 206 (1948) nach Textilber. **30**, 127 (1949).

[272]) Teintex **12**, 394 (1947) nach Textilber. **29**, 285 (1948).

[273]) A. Hartmann, Textilber. **30**, 70 (1948).

Literatur zu 4b:

A. Ph. Weber, Übersicht der bis jetzt angewendeten Verfahren zur Verhütung des Schrumpfens und die theoretischen Grundlagen (Textiltagung Amsterdam 1947) Textilber. **29**, 182 (1948).

L. Shapiro, Überwachung des Schrumpfens der Wolle durch feuchte Chlorierung. Amer. Dyestuff Reporter **37**, 376 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 616 (1949).

L. A. Fluck, Nicht schrumpfende Wolle, Textile Mercury Argus **120**, 722 (1949) nach Textilber. **30**, 383 (1949).

5. Zustandekommen von Färbungen

Es wird von Gerstner (siehe auch Lit. 172) über den Einfluß der Spaltprodukte der Hydrolyse von Proteinverbindungen auf den Färbevorgang berichtet, das Zustandekommen der Wollfärbungen erläutert und gezeigt, wie sehr die amphoteren Proteinverbindungen geeignet sind durch Dispergierung und als Puffer das Färben zu fördern und die Wolle zu schützen[274]). — Wanderungsvermögen (W) eines Farbstoffs und Erschöpfung seiner Lösung werden von H. Ris u. Gen. in Kurven dargestellt, aus denen Schlüsse auf seine färberischen Eigenschaften sich ziehen lassen. W ist die Eigenschaft eines Farbstoffs von einer dunkel gefärbten Stelle zu einer schwächer angefärbten zu wandern[275]). — In Abhängigkeit vom p_H wurde die Farbstoffaufnahme bestimmt und beobachtet, daß mit feineren Wollen die Kurven sich gegen die pH-Achse verschieben. Der Einfluß von Glaubersalz auf die Verteilung der Säure und ihr Einfluß auf die Gleichmäßigkeit der Färbung wurden untersucht. Man versuchte die Farbstoffaufnahme proportional der Zeit anzupassen, indem durch Zusatz säurebildender Verbindungen (wie Chloralhydrat) das p_H gesenkt wurde[276]).

6. Färbeverfahren

Das Naphthol-AS-Verfahren hat noch wenig Bedeutung[59]) [65]). Wo es angewendet wird muß mit wenig Alkali und mit einer größeren Menge eines Schutzkolloids gearbeitet werden. — Gechlorte Wolle nimmt viele Farbstoffe rascher auf, denn das Chlor baut die Disulfidbrücken der Schuppenschicht ab, wodurch die Faser rascher quillt[277]). Auch das „Spitzigfärben" oder „Schippigfärben" infolge der Einflüsse des Sonnenlichts ist auf die gleichen Veränderungen der

[274]) Textilber. **28**, 133 (1947) u. **29**, 25 u. 101 (1948) u. **30**, 253 u. 302 (1949), s. a. J. M. Klotz u. J. M. Urquhart, J. Physical u. Colloid Chemistry **53**, 100 (1949) nach Text. Techn. Digest **6**, 306 (1949).

[275]) J. Soc. Dyers Colourists **64**, 297 (1948) nach Text. Prax. **3**, 403 (1948), s. a. Text. Techn. Dig. **6**, 473 (1949).

[276]) Amer. Dyestuff Reporter **37**, 149 (1948) nach Text. Prax. **3**, 325 (1948), s. a. Ungleichmäßige Färbungen, Textilber. **30**, 80 (1949).

[277]) J. Barrit u. F. F. Elsworth, J. Soc. Dyers Colourists **64**, 19 (1948) nach Text. Prax. **3**, 188 (1948) s. a. Amer. Dyestuff Reporter **37**, 221 (1948) nach Textilber. **30**, 62 (1949) worin über Färbeeigenschaften u. Echtheiten der Färbungen gechlorter Wolle berichtet wird.

Faser zurückzuführen[278]). Es wird ein Farbstoff empfohlen, der zum Spitzigfärben neigende Wollen im UV-Licht erkennen läßt. — Beim Färben mit Küpenfarbstoffen[279]) hat G. T. Hug beobachtet, daß die Wolle unter 43° höhere Konzentration von Ätznatron verträgt. Darauf gründet sich sein Verfahren, Küpenfarbstoffe zwischen 32° und 43° zu färben. Zur Anwendung der Leukoester[280]) (Algosole) auf Wolle bespricht H. Lüttringhaus ihre Stabilität, Löslichkeit, Aufnahme, praktisches Färben, sowie die Echtheit der Färbungen. Empfohlen werden auch die Helindon-Farbstoffe[281]) in Gegenwart von Netz- und Schaummitteln, sowie eines Schutzkolloids („Tylose")[34]), da die Färbungen sehr echt sind und bei nur 50° gefärbt wird. — Anstelle der Schwefelsäure und organischer Säuren in der Wollfärberei wird Phosphorsäure[282]) empfohlen, die mit Ammoniak zu dem geeigneten pH abgepuffert wurde. — Beim Färben bei hoher Temperatur (113°)[177]) erwies sich die Wolle physikalisch stabil. Durch die raschere Aufnahme der Farbstoffe verkürzen sich die Färbezeiten. Die Faserschädigungen sind geringer und die Echtheiten gut. — Das Abziehen von Wollfärbungen[283]) ohne Schädigung der Faser kann nach R. E. Wright u. M. Harris durch Behandlung mit Hyposulfiten oder Sulfoxylaten in Gegenwart von brükkenbildenden Verbindungen erfolgen[224]). Über das Färben der Wolle in Deutschland wird einiges in dem schon erwähnten ausländischen Bericht[247]) gebracht.

7. Farbstoffe

Es wurde gefunden, daß ein bestimmter Chromierfarbstoff bei pH über 7 einen Magnesiumkomplex bildet[284]) und daß dies auch für andere Kationen der Gruppe II des periodischen Systems gilt. — Die Kupplungsprodukte von o-Oxy- oder o-Carboxy-diazoverbindungen mit Acylazetonitrilen[285]) ergeben nach R. S. Long mittels bas. Chromazetat komplexe Chromfarbstoffe. — Durch Kupplung einer diazotierten Nitroaminophenolsulfosäure mit 6-Methoxy-β-naphthol erhält man violett-braune Farbstoffe[286]). — Kupplung von 1-Oxy-5-halogennaphthalin mit diazotierten Aminen, welche einen Substituenten erhalten, der zu einer komplexen Metallverbindung befähigt, erhält man saure Wollfarbstoffe[287]). — Neue Diazokomponenten der Phenylpyrazolreihe sind gekennzeichnet durch eine Aminogruppe im Pyrazol und eine Sulfogruppe im Benzolrest. Ihre Diazoverbindungen eignen sich für die Herstellung metallisierbarer Azofarbstoffe[65-67]).

Literatur zu 6 und 7:

M. H. Hudson, Färben von loser Wolle in der modernen Färberei, Textile World **5**, 11[2] (1947) nach Text. Prax. **2**, 348 (1947). Färben von durch Lichteinwirkung geschädigter Wolle Chem. Zbl. **1947**, II, 562.

A. Müller, Aus der Praxis der Wollfärberei Textilber. **30**, 66 (1949).

G. Nitschke, Bedeutung der Farblacke Text. Prax. **2**, 247 (1947).

Wizinger-Aust, loc. cit. Teil I.

Sandoz A. G., Anthrachinonfarbstoffe für Wolle (u. Seide). Chem. Zbl. **1947**, II, 1176 (Verfahren von 1945) und blaue und grüne Wollfarbstoffe aus 1,4 substituierten 6,7-Dihalogenanthrachinonen, J. Soc. Dyers Colourists **63**, 277 (1947) nach Textilber. **30**, 321 (1949).

8. Ausrüstung

Wollgewebe, die wasserdicht sind, oder das Wasser abstoßen, können mit „Peristal"[85]) und „Velan"[86]) erzielt werden. Siehe auch Wenderoth[163]). — Vollen Griff und jede gewünschte Steifheit verleiht „Kandar"[78]). — Die Verbesserung der Gebrauchstüchtigkeit untersuchten A. M. Serebrjakow u. W. A. Beresina[288]). Siedendes Wasser und bestimmte Farbstoffe (Triphenylmethan-, Azin- u. a.) schwächen die Beständigkeit der Wolle gegen Licht und Bewetterung, Azofarbstoffe dagegen schützen sie. Die besten Ergebnisse erzielte die Chromierung[241]). — Kühle Kleidung[105]). Eine Reihe von schwarzen und blauen sauren Farbstoffen reflektieren etwa 73% der infraroten Strahlen des Sonnenlichts[289]).

9. Druckerei

Ein Verfahren der I. G. Farbenindustri AG.[290]) sieht Rapidechtfarben und Rapidogene[113]) vor, die anstelle des „Naphtol" dessen 1-Sulfosäure enthalten und daher in Soda löslich sind. Saures Dämpfen ihrer Drucke führt unter Abspaltung der Sulfogruppe zur Farbstoffbildung. — Ein Hilfsmittel löst den Farbstoff[291]) entweder im Druckansatz oder dann, bis das Wasser des Ansatzes beim Trocknen verdampft. — Die schädigende Wirkung von Rongalit beim Ätzdruck von gefärbter Wolle[292]) ist nach E. Elöd u. H.

---

[278]) Amer. Dyestuff Reporter **36**, 486 (1947) nach Textilber. **29**, 212 (1948) sowie E. W. Thommen, Text. Rdsch. **3**, 367 (1948) nach Text Prax. **4**, 82 (1949) u. H. E. Millson, Amer. Dyestuff Reporter **38**, 378 (1949) nach Textilber. **30**, 436 (1949).

[279]) Amer. Dyestuff Reporter **37**, 365 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 610 (1948) u. **6**, 386 (1949), s. a. Technical Bull. **4**, 53 (1948) nach Textilber. **30**, 84 (1949).

[280]) Amer. Dyestuff Reporter **38**, 172 (1949) nach Textilber. **30**, 221 (1949).

[281]) Text. Prax. **3**, 291 (1948) u. Text. Techn. Dig. **6**, 471 (1949).

[282]) E. J. Noble, Dyer **98**, 230 (1947) nach Textilber. **29**, 180 (1948).

[283]) Chem. Eng. News **26**, 21 (1948) nach Kunststoffe **38**, 145 (1948).

[284]) G. L. Royer u. Mitarb. Amer. Dyestuff Reporter **29**, 425 (1947) nach Textilber. **29**, 104 (1948).

[285]) J. Amer. chem. Soc. **69**, 990 (1947) nach Angew. Chem. A. **60**, 26 (1948).

[286]) Ciba Ltd. J. Soc. Dyers Colourists **67**, 276 (1947) nach Textilber. **28**, 439 (1947).

[287]) Ciba A.G. Chem. Zbl. **1947**, II, 358.

[288]) Textilnaja Prom. **7**, 49 (1948) nach Text Prax. **3**, 404 (1948).

[289]) H. F. Greenler u. F. J. O'Neil, Reflexion von Strahlenenergie durch gefärbte Oberkleidung, Text. Res. J. **17**, 63 (1947) nach Textilber. **29**, 180 (1948).

[290]) Seidenfaden, Textilber. **30**, 75 (1949).

[291]) A. K. Saville, Amer. Dyestuff Reporter **38**, 310 (1949) nach Textilber. **30**, 272 (1949) u. Text. Prax. **4**, 470 (1949), s. a. Text. Techn. Dig. 477 u. 568 (1949).

[292]) Text. Prax. **4**, 27 (1949). Die Rongalit-Schädigung der Wolle soll sich nach C. S. Parker u. Mitarb. durch ihre Behandlung mit Formaldehyd vermeiden lassen, Dyer **98**, 179 (1947) nach Textilber. **30**, 322 (1949).

Zahn auf die Reduktion der Cystinglieder und die dadurch erleichterte Spaltung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Es wird empfohlen, vor dem Ätzen das Keratin durch weitere Querverbindungen zu kräftigen. —

Literatur zu I:

H. Braukhoff, Nachweis von Haarschädigungen mittels physikalischer Methoden. Textilber. **28**, 181 (1947) oder Chem. Zbl. **1947**, II, 28.

W. L. Semple, Photoelektrische Bestimmung von Wollschäden, J. Textile Inst. **37**, 60 (1946) nach Textilber. **30**, 323 (1949).

W. S. M. Grieve, Indigocarminprobe, J. Textile Inst. **37**, 267 (1946) nach wie oben.

E. Lederer u. L. Vellux, Die Chemie des Wollfetts, Chem. Zbl. **1947**, II, 468.

D. T. C. Gillespie, Wollfett; Übersicht seiner Wiedergewinnung und Anwendung, J. Textile Inst. **39**, 45 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 82 (1949).

E. W. Clark u. W. L. Thomas, Bestimmung des Restgehaltes an Wollfett in Kammzügen die mit Mineralöl geschmälzt wurden. J. Textile Inst. **39**, 255 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 749 (1948).

E. S. Lower, Wollfett, Produkte die bei seiner Destillation entstehen, Oil & Colour Trades J. **115**, 27, 30, 32 u. 84 (1949) nach Text. Techn. Dig. **6**, 517 (1949).

R. Cockburn u. Gen., Einwirkung von Alkali auf entaminierte Wolle, Biochem. J. **43**, 438 (1948) nach Text. Techn. Dig. **6**, 517 u. 581 (1949).

Ia. Anhang:

Künstliche Proteinfasern

1. Einleitung

Die von Fr. Todtenhaupt 1904 erstmalig hergestellte und von A. Ferretti 1935 technisch erzeugte Caseinfaser (Milchwolle) Lanital[293]) der Snia Viscosa S. A. wurde im Deutschen Reich ebenfalls gewonnen und Tiolan genannt. Seither sind zahlreiche andere Erzeugnisse und Namen bekannt geworden, wie Ardil[293]), Marena[294]), Zehlendorffaser[294]), Aralac[295]) Fibrolan[296]), Vicara[297]) usw.

2. Herstellung

Durch Verdrängen des Alkalis aus der Caseinlösung kann die Faser trocken versponnen und dann durch Formaldehyddampf gehärtet werden[298]). — Über die Herstellung von Fasern aus Erdnußglobulin[299]), Sojabohnen[299]) und Lupinensamenprotein berichtet R. M. K. Thomson[300]). Er änderte systematisch die Zusammensetzung des Systems Protein-Ätznatron-Wasser und urteilte nach den kolloiden Eigenschaften des Endproduktes (Gel oder Sol). Das Optimum der Gelbildung verschiebt sich bei höherer Temperatur zu kleineren Ätznatron- und größeren Globulin-Konzentrationen. Die Faltung der Globulinmolekeln und ihre Entfaltung wird berücksichtigt. Je länger die Proteinmolekeln, desto stabiler ist die Faser. Angaben über Spinnlösungen stabiler Viskosität. — Über die Proteinextraktion, Härtung und Nachbehandlung zur Erzeugung von Querverbindungen[301]) berichtet D. Traill. — Mischungen aus (mittels Natriumsulfidlösung) abgebauter Wolle und Milchcasein wurden zu Fasern ausgesponnen, gehärtet und in heißer Natriumsulfatlösung gestreckt[302]). So scheint es möglich, Fasern aus Wollösungen zu erhalten. — Es ist von R. Woodward u. H. C. Schramm eine Methode gefunden worden[303]), Aminosäuren miteinander zu verknüpfen, ohne daß die Länge der entstehenden Peptidkette begrenzt wäre. Die synthetischen Molekeln (etwa 10000 Aminosäuren) sind den Virusproteinen ähnlich. Man hofft so auch zu synthetischen Fasern zu gelangen. — Im Hinblick auf die Härtung mittels Formaldehyd wurden von A. P. Swain u. Gen. die Einflüsse auf die an Casein gebundene Formaldehydmenge untersucht[304]). Lysin, Arginin, Histidin und die Amid-Einheit des Caseins binden 1 mol Formaldehyd. Von 1 g Casein werden insgesamt 1,88 mmol Formaldehyd gebunden. — Durch Behandlung mit den Lösungen gewisser Metallsalze können Festigkeit und Widerstand gegen die Quellung verbessert werden[305]). Zinksalze sind am günstigsten. Der Vorgang ist auf Bildung von Querverbindungen durch komplexe Metallsalze an den Amino- und Amidgruppen des Proteins zurückzuführen. — Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit[306]) soll durch Behandlung mit einem Lösungsmittel eintreten, das Essigsäure und -anhydrid enthält. — Überhaupt kann die Caseinfaser durch Azetylierung geschützt werden. Ihre Festigkeit wird erhöht durch Behand-

---

[293]) Siehe Lit. [159]). Ferner Angew. Chem. B. **20**, 111 (1948), Ardil in England ist Sarelon in Amerika, Angew. Chem. B. **20**, 88 (1948).

[294]) Kunststoffe **38**, 61 (1948).

[295]) Chem. Zbl. **1947**, II, 1192.

[296]) Textilber. **30**, 163 (1949), Fibrolan A hergestellt nach dem Ferrettiverfahren, die orientierte Fibrolan-B-Faser wird nach besonderen Streckspinnverfahren hergestellt.

[297]) Eine Faser der Virginia Carolina Chemical Corp. aus Pflanzenprotein, Textilber. **29**, 286 (1948), ferner G. R. Wildermuth, Textile Recorder **6**, 71 (1949) nach Text. Prax. **4**, 410 (1949), W. P. ter Horst, Amer. Dyestuff Reporter **38**, 335 (1949) nach Textilber. **30**, 434 (1949) und A. F. Millidge u. C. L. Knight, Mit Alkalicyanid stabilisierte Pflanzenprotein-Lösung, Text. Techn. Dig. **6**, 354 (1949).

[298]) Silk & Rayon **20**, 918 (1946) nach Textilber. **28**, 142 (1947).

[299]) Siehe Lit. [159]) u. [293]).

[300]) J. Soc. Dyers Colourists 1946, nach Textilber. **30**, 152 (1949), s. a. Kunststoffe **38**, 263 (1948) (Härtung), sowie Ciba (Reinigung von Säurecasein).

[301]) Text. Recorder **65** (1947) (XI. Internat. Kongreß für reine und angew. Chem. London 1947) nach Textilber. **28**, 362 (1947), s. a. C. D. Evans u. C. B. Croston, Textile Research J. **19**, 202 (1949) nach Textilber. **30**, 380 (1949).

[302]) R. L. Wormell, J. Text. Inst. **7**, 219 (1948) nach Text. Prax. **3**, 401 (1948) s. a. Lit.[283]), ferner R. S. Wormell u. F. Happy, sowie E. H. Mercer, Fasern aus regeneriertem Wollkeratin, Nature **162**, 18 (1949) nach Text. Techn. Dig. **6**, 524 (1949).

[303]) Trade J. **121**, 2 (1947) nach Angew. Chem. A. **60**, 167 (1948).

[304]) Ind. Eng. Chemistry **40**, 465 (1948) nach Kunststoffe **38**, 258 (1948).

[305]) F. Happy u. R. S. Wormell, J. Soc. Dyers Colourists **1946** nach Textilber. **30**, 163 (1949).

[306]) F. C. Atwood, Kunststoffe **38**, 62 (1948), s. a. Text. Techn. Digest **6**, 183 (1949).

lung mit einem halogenierten Silicon[307]). — Auch kolloid lösliche Proteinabkömmlinge[274]) bieten ihr Schutz. Ferner ist auf ein schon erwähntes Verfahren[283]) hinzuweisen[308]).

3. Schädlinge und ihre Bekämpfung

Tiolan ist gegen die Einwirkung der bakteriellen Wollschädlinge empfindlicher als Wolle[309]). Chromierung führt nur zu einer Verzögerung des Angriffs und Eulan versagt ganz. Das beste Schutzmittel ist Salicylsäure.

4. Analytisches

Aus dem Verhalten von Tiolan gegenüber gepuffertem Trypsin oder Pepsin läßt sich eine analytische Trennung von Wolle und Tiolan ableiten.

Über den Nachweis der Caseinfaser in Mischung mit anderen Fasern berichtet R. Wittwer und schlägt dafür Alizarin SW vor[310]), das die Faser scharlachrot färbt, während Zellulosefasern schwach, bzw. nicht, Wolle rötlich violett und Seide gelbbraun gefärbt werden.

II. Naturseide

1. Faser

Die Länge der Peptidketten des Fibroins[311]) untersuchten R. Signer und R. Strässle durch Viskositätsmessungen in wässriger Lithiumrhodanidlösung. Man fand Molgewichte von 10000—20000. Für das Fibroin wird ein Rotationsellipsoid angenommen. Sein Volumen läßt sich aus der Strömungsdoppelbrechung ermitteln, wodurch auch die Halbachsen der Ellipse gegeben sind. Die Rechnung führt zu schlanken Teilchen für die Polypeptidketten, die wesentlich kürzer sind als die Zellulosemolekeln. — Aus der Lösung des Fibroins in Kupferäthylendiamin erhielten D. Coleman u. F. O. Howitt durch Neutralisation und Dialyse die native wasserlösliche Form des Fibroins[312]). Das ursprüngliche ist denaturiert, d. h. aufgefaltet, die Aggregation seiner Kettenmolekeln wird als sekundärer Vorgang betrachtet. Zusatz von salpetriger Säure auf die Kupferfibroinlösung fällt das Fibroin. — Als zwischenmolekulare Bindungen kommen für Seide Wasserstoff- und Salzbrücken in Frage. Die Superkontraktion[227]) einer entbasteten Seide in Phenollösung (wobei 17proz. Schrumpfung eintritt), ist abhängig von deren p_H im gleichen Grad, wie diejenige von Polyamiden. — Über die Einwirkung von Säuren auf Seide siehe Lit. 230).

2. Entbasten

Da die Entbastung mit Seife heute schwierig ist, können tryptische Enzyme angewendet werden, wie sie in „Degomma" S oder in „Degosil" u. a. vorliegen[313]). So wird viel Seife gespart, ohne daß das Fibroin geschädigt würde. Entbasten mit Alkalien kann nur in Gegenwart von Faserschutzmitteln[247]) erfolgen („Protektol", „Lamepon" u. a.). — Die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen für Wasser[314]) haben E. A. Hutton u. J. Gartside für Seiden verschiedener Herkunft bestimmt. Bei allen Feuchtigkeiten hatten die entbasteten Seiden eine geringere Feuchtigkeit als die nicht entbasteten. — Die Gewinnung von Sericin hat W. Rauch beschrieben[315]). Der isoelektrische Punkt des Sericins wurde zu p_H 4,1 ermittelt. Sericin kann aus den Abwässern der Seidenindustrie gewonnen und als pulvriger Leim oder als Ersatz für Agar-Agar verwendet werden.

3. Färben

Die hydrolytischen Spaltungsprodukte der Seide, insbesondere des Bastes, sind ausgezeichnete Dispergiermittel[274]), die als Schutzkolloide wirken und die Gleichmäßigkeit der Färbung verbürgen (Bastseife). Die Mitbeteiligung der freien Aminogruppen der Seide beim Zustandekommen der Färbungen mit sauren Farbstoffen ist bekannt. Ein Gleiches gilt beim Färben mit direkt ziehenden Farbstoffen in schwach saurer oder neutraler Lösung. — Die Vorgänge beim Färben mit Küpenfarbstoffen und anderen Farbstoffen werden von F. O. Howitt u. S. G. Smith[316]) besprochen. Beim Einwirken von salpetriger Säure auf Seide in Gegenwart von Metallionen färbt sie sich sehr echt in verschiedenen Tönen.

4. Ausrüstung

Da die Seide, insbesondere beschwerte Seide durch Licht und Sonnenbestrahlung geschädigt wird, empfiehlt man[317]) eine Behandlung mit Thioharnstoff oder Ammoniumthiocyanat, aber auch mit Tannin, Hydrazin, Aminosäuren, Aldehyden, Thiosulfat oder Calciumchlorid.

Literatur zu Seide:

H. Gruber, Seidenbau und Kokonverarbeitung in Deutschland, Textilber. **29**, 390 (1948) und Angew. Chem. B. **20**, 303 (1948).

Die Zucht der Seidenraupen und ihre erblichen Merkmale, Silk u. Rayon **22**, 712 (1948) nach Textilber. **29**, 365 (1948).

F. O. Howitt, beim Internat. Seidenkongreß in Lyon, Über das Beschweren, bzw. Beschwerungsgrenzen, Dyer **100**, 189 (1948) nach Textilber. **29**, 394 (1948).

C. Fasern mineralischer Herkunft

Glasfaser

1. Herstellung

Ganz kurz seien die Verfahren angegeben und dabei an frühere Feststellungen erinnert[318]). Düsenziehverfahren, Stabziehverfahren und Düsenblasverfahren. Das erste gibt die festesten und dehnbarsten Glasfäden. Ihr elastisches Verhalten, das von der Herstellung abhängt, ist derart, daß man sie praktisch als voll elastisch ansehen kann[319]). Nicht genannte Verfasser berichten über

[307]) R. F. Peterson u. Mitarb., Text. Res. J. **12**, 744 (1948) nach Text. Prax. **4**, 243 (1949).

[308]) Zellwolle- und Kunstseide-Ring, Herstellung von mit Keten azetylierten Proteinen und Proteiden, Chem. Zbl. **1947**, II, 1058.

[309]) M. Nopitsch, Textilber. **28**, 56, 89 u. 233 (1947).

[310]) Chem. Abs. **41**, 6726 (1947), nach Textilber. **29**, 395 (1948).

[311]) Helv. chim. Acta **30**, 155 (1947) nach Textilber. **28**, 287 (1947).

[312]) Proc. Roy. Soc. **1947**, 145 nach J. Soc. Dyers Colourists **64**, 121 (1948) nach Textilber. **29**, 317 (1948).

[313]) Text. Prax. **2**, 350 u. 384 (1947).

[314]) J. Text. Inst. **40**, 161 (1949) nach Textilber **30**, 271 (1949); s. a. Text. Techn. Dig. **6**, 504 u. Text Prax. **4**, 466 (1949).

[315]) Textilber. **28**, 307 (1947).

[316]) Dyer **99**, 285 (1948) nach Textilber. **29**, 28 (1948).

[317]) Text. Prax. **3**, 327 (1948).

[318]) P.-A. Koch, Kolloid-Z. **108**, 225 (1944 s. a. Textiltechnische Eignung der Glasfaser, Angew. Chem. B. **20**, 252 (1948), sowie J. Riedel Glasfaserprodukte, ebenda S. 303.

[319]) W. Bobeth, Textilber. **28**, 409 (1947).

die deutsche Glasfaserindustrie und die Gewinnung von Quarzfasern unter dem Einfluß von elektrischer Hochspannung[320]). — Eine gefärbte Glasfaser[321]), die von einer durchscheinenden plastischen Haut umgeben ist, erhält man aus einem Soda-, Kalk- oder einem anderen borfreien Silikatglas.

2. Faser

Die Silikate der Schmelze bilden nach H. Stäger u. Mitarb.[322]) durch Aggregation kettenförmig verknüpfte Komplexe. Im festen Glas liegen starre Gerüste von Silikaten mit leicht beweglichen Ionen (Na, K) vor. Es ergeben sich unsymmetrische Netze und die Ionenbeweglichkeit tritt zurück. Es bestehen Gesetzmäßigkeiten zwischen der Auslaugbarkeit des Glases durch Wasser und der Art und Menge des Alkalis. — Glasfäden zeichnen sich aus[323]) durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Chemikalien, hohes Isolationsvermögen gegen Wärme und Kälte, Elektrizität und Schall, hohe Festigkeit und Unbrennbarkeit. Glasfaser erfährt beim Wässern (Filter) eine Festigkeitsabnahme[322]).

3. Färben

Vor dem Färben behandelt man mit verdünnter Natronlauge, oder nach R. Lang (1943), mit verdünnter Flußsäure, was zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt[324]). Gefärbt wird mit substantiven Farbstoffen oder nach der Naphtol AS-Methode. Das Zustandekommen der Färbungen erfolgt durch Adsorption mit darauf folgender chemischer Bindung des Farbstoffs an die Silikate des Glases. — Das Färben kann auch durch Überziehen der Fasern mit einem Proteinfilm erfolgen, in dem der Farbstoff dispergiert ist[325]).

4. Ausrüstung

Glasfaser kann geschlichtet werden mit Tylose[34]) nach einer Vorreinigung[326]). Dadurch wird die Splittergefahr herabgesetzt. — Die Echtheit gefärbter Glasfasern kann gefestigt werden[327]) durch Bestreichen mit teilweise polymerisierter Melaminharz-Lösung, Trocknung und Erhitzen auf 140°.

5. Anwendung[328])

Sie ist heute so vielseitig, daß in diesem Rahmen nur andeutungsweise Erwähnungen möglich sind. Elektrische Isolierung, Schaumglas für Elektronengeräte, dann Wärmeisolierung, Verbesserung der Akustik, Medizinische Zwecke, Erdölindustrie, Schichtpreßstoffe, Harzträger[322]), letztere auch in den Aufbauschichten der Cyclotrone usw.

Nachtrag zu Teil I

Als Ergänzung zu diesem Bericht sei hier nun noch etwas näher auf die interessante Arbeit über die Konstitution der Schwefelfarbstoffe von W. Zerweck, H. Ritter und M. Schubert [Angew. Chem. A. **60**, 141 (1948)] eingegangen.

Die Arbeit von W. Zerweck, H. Ritter und M. Schubert[1]), auf die schon im Teil I [Literaturzitat 58 in Kolloid-Z. **113**, 116 (1949)] hingewiesen wurde, ist im Laufe mehrerer Jahre entstanden und baut weiter auf früheren Untersuchungen und Anregungen andrer Chemiker[2]). Sie hat sich die Aufklärung der Bildung und die Erschließung der Konstitution der Schwefelfarbstoffe zum Ziel gesetzt. Denn im Gegensatz zu den meisten anderen bedeutenden Farbstoffgruppen, sind die seit über 70 Jahren bekannten und seit mehr wie 50 Jahren im bewährten Gebrauch befindlichen Schwefelfarbstoffe[3]), was ihre Bildung und Konstitution betrifft, am wenigsten erforscht. Von keinem Schwefelfarbstoff konnte man bisher die zu seinem Aufbau führenden Zwischenprodukte, noch den Bau des Farbstoffes selbst durch experimentell bewiesene Konstitutionen wiedergeben.

Zwei verschiedene Gruppen unterscheidet man: Die gelben bis braunen Schwefelbackfarbstoffe, die aus bestimmten aromatischen Basen, wie Dehydrothio-p-toluidin, Benzidin und m-Toluylendiamin oder Nitroverbindungen beim Verschmelzen mit Schwefel ohne Verdünnungsmittel bei 180—300° gewonnen werden — und die violetten, blauen, grünen, rotbraunen und schwarzen Chinonimin-Schwefelfarbstoffe, die aus Abkömmlingen des p-Oxy-diphenylamins, bzw. Dinitrophenols in der Polysulfidschmelze (Na_2S_3 bis Na_2S_7) in Gegenwart von Verdünnungsmitteln bei 80—150° hergestellt werden. Alle Schwefelfarbstoffe lösen sich in wäßriger Na_2S-Lösung, weil durch diese die vorhandenen Disulfid-Brücken geöffnet und in Merkaptan-Gruppen umgewandelt werden. Im Na_2S-haltigen Färbebad sind also die Salze der Leuko-Verbindungen (Merkaptane) der Schwefelfarbstoffe enthalten. Aus ihm nimmt sie die Zellulose auf. Die so entstehende Leuko-Färbung des Schwefelfarbstoffs wird an der Luft zur Färbung vollendet und zwar derart, daß durch oxydative Rückbildung der Disulfid-Brücken die Unlöslichkeit des Farbstoffs wieder hergestellt wird.

Entsprechend den zwei Abschnitten der Abhandlung ist auch mein Bericht gegliedert.

---

320) Dyer **98**, 499 (1947) nach Textilber. **29**, 111 (1948).

321) Owens-Corning Fiberglass Corp., Textilber. **29**, 283 (1948).

322) Ber. 41 des Schweiz. Verb. für d. Materialprüfungen der Technik, Zürich 1946 nach Kunststoffe **39**, 19 (1949).

323) H. Driesch, Textilber. **29**, 375 u. 412 (1948).

324) Aus deutschen Forschungsurkunden entnommener ausländischer Bericht, Text. Mfr. **73**, 381 (1947) nach Textilber. **29**, 111 (1947).

325) Owens-Corning Fiberglass Corp., Amer. Dyestuff Reporter **37**, 383 (1948), s. a. C. M. Marberg, Chem. Abs. **43**, 415 (1949) u. Amer. Dyestuff Reporter **38**, 205 (1949) nach Textilber. **30**, 221 u. 273 (1949); u. Kunststoffe **39**, 178 (1949).

326) G. Satlow, Text. Prax. **3**, 408 (1948).

327) Scheurer-Lauth u. Co., Teintex **12**, 341 (1947) nach Textilber. **29**, 180 (1948).

328) Text. Prax. **3**, 370 (1948), Kunststoffe **38**, 176, 193, 260 u. 266 (1948), R. Walter, Angew. Chem. B. **20**, 320 (1948), s. a. Textilber. **29**, 411 (1948), ferner W. Esser, Chem.-Ing.-Technik **21**, 70 (1949). — R. B. White, Armstützen aus Glasfasern und Polyester-Harzen, Mod. Plastics **26**, 150 (1948), nach Kunststoffe **39**, 150 (1949).

---

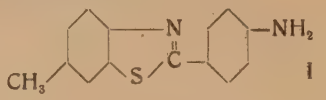
1) Siehe auch W. Murawski, Zur Geschichte der Immedial-Farbstoffe, Textil-Prax. **2**, 212 (1947). — M. Schubert, 50 Jahre Immedial-Farbstoffe, Textilber. **28**, 270 (1947).

2) Arbeitskreis A. v. Weinberg der Leopold Cassella & Co. GmbH., 1926 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Mainkur, jetzt Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt (Main)-Fechenheim.

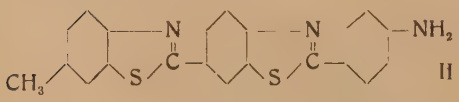
3) Der Anteil der Schwefelfarbstoffe an der Gesamterzeugung der Farbstoffe betrug 18,7 % nach E. Grandmougin in F. Ullmann, Enzyklopädie, 2. Aufl. V, 111. Die Farbstofftabellen von G. Schultz von 1923 zählen unter den angeführten Farbstoffen 10 % Schwefelfarbstoffe auf.

I. Konstitution der Schwefelbackfarbstoffe.

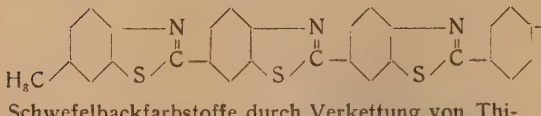
In ähnlicher Weise wie diese entstehen beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel das Thiazol Dehydro-p-toluidin (I), bei höherer Temperatur aber ein Gemisch von Di- und Trithiazolverbindung (II und III), die sog. Primulin-Base. Um zu prüfen, ob das Ringsystem gewisser



I

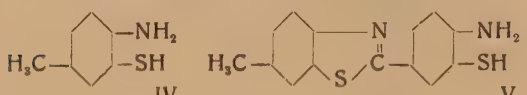


II

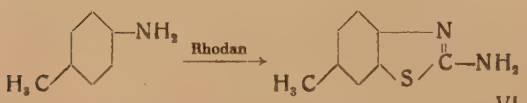


III

Schwefelbackfarbstoffe durch Verkettung von Thiazol-Ringen zustande kommt, wurden die Verbindungen II und III, deren Konstitution experimentell noch nicht bewiesen war, synthetisch hergestellt. Die dazu benötigten o-sulfidierten Amine, die o-Amino-merkaptane IV und V, gewann man durch alkalische Aufspaltung der entsprechenden 2-Aminobenzthiazole (VI), die letzteren aber durch Rhodanierung der betreffenden Basen[4]). Diese Methode der Rhodanierung war gerade in dem wichtigen aufbauenden Teil dieses Abschnitts der Arbeit eine sehr erhebliche Hilfe. Die synthetisch erhaltenen krystallisierten, zitronen- und goldgelben Verbindungen II und III sind dem technischen nicht krystallisierten Primulin weitgehend ähnlich. Reinigt man das letztere gründlich, so gibt es mit starker Lauge oder konz. Schwefel-



IV V



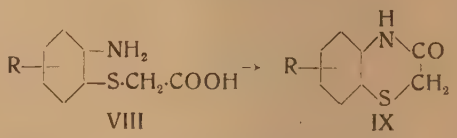
VI

natriumlösung einen gelbbraunen Extrakt, der aus wäßriger Lösung Baumwolle klar gelb färbt und durch Einblasen von Luft einen gelbbraunen Niederschlag liefert. In diesem Extrakt dürfte ein Gemisch der o-Aminomerkaptane der Verbindungen I, II und III vorliegen, die durch Luftoxydation in die entsprechenden Disulfide übergingen. Es gelang, auch diese Disulfide synthetisch zu erhalten (näheres siehe in der Abhandlung) und zu identifizieren. Sie bilden den Übergang von der intensiv gelben, aber in Schwefelnatrium unlöslichen und daher als Schwefelfarbstoff unbrauchbaren Primulinbase[5]) (II und III) zu den eigentlichen Schwefelbackfarbstoffen, die in diesem Prozeß entstehen.

Auf dieser Grundlage konnte an die Frage des Aufbaus technischer Schwefelfarbstoffe herangetreten werden. Dazu benützte man den techn. Farbstoff Immedialgelb GG, der durch Verschmelzen eines Gemisches von 1 mol Benzidin und 1 mol Dehydrothiotoluidin mit Schwefel, Aufschluß der Schmelze mit Lauge und Ausblasen des löslichen Reaktionsproduktes mit Luft erhalten wird. Für diesen Farbstoff hatte A. von Weinberg 1930 die Konstitution VII für möglich gehalten. Man unterwarf ihn der Ätzkalischmelze, verdünnte diese und kondensierte mit Monochloressigsäure. Hierbei werden die entsprechenden Merkaptane als Thioglykolsäuren (VIII) erhalten, die ihrerseits beim Ansäuern kristallisierte Anhydrile (IX) bilden. Es konnten gefaßt werden die Anhydride der

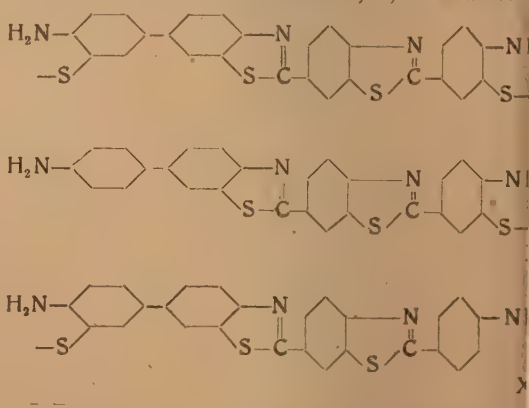
Benzidin-di-o-thioglykolsäure (50%),
4-Amino-3-thioglykol-benzooesäure (40%) und
Benzidin-mono-o-thioglykolsäure (2—3%), sowie
p-Aminobenzoesäure (6—8%).

VII



VIII IX

Demnach besteht Immedialgelb GG aus einem Gemisch der vier Farbstoffe VII, X, XI und XII.



[4]) H. P. Kaufmann, Methoden zur Rhodanierung organischer Verbindungen, S. 242 des von W. Foerst redigierten Buches „Neuere Methoden der präparativen Organisch. Chemie“ (Berlin 1944). — Siehe auch die ausführlichen Literaturbelege in der Veröffentlichung selbst.

[5]) Primulin kann also nicht in die Gruppe der Schwefelfarbstoffe eingereiht werden, wie z. B. in P. Karrer, Lehrb. der Organ. Chemie, 9. Aufl. (Leipzig 1943), 660. Siehe auch S. 821, wo das Primulin unter den Thiazolderivaten noch einmal auftritt. — G. von Georgievics hat schon in seinem „Lehrbuch der Farbenchemie“ (Leipzig 1907), 108, das Primulin unter die direkt ziehenden Farbstoffe in die Untergruppe Thiazolfarbstoffe eingereiht und auch sein „Kurzgefaßtes Lehrbuch“ von 1921, S. 68, bleibt dabei.

XIII

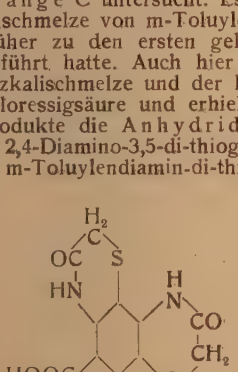
Nach den Mengenverhältnissen der Spaltprodukte bildet Farbstoff X den Hauptbestandteil, was auch mit den im technischen Herstellungsverfahren angewandten Mengen der Komponenten im Einklang steht. Dagegen tritt der symmetrische Farbstoff VII nur als Nebenprodukt auf.

Sämtliche vier Farbstoffe konnten synthetisch dargestellt werden, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. Am einfachsten gestaltete sich die Synthese von VII, etwas verwickelter war die des Hauptfarbstoffes X. Hier leistete wiederum die Rhodanierung gute Dienste bei der Darstellung eines Aminothiazols der Benzidinreihe (XIII), das überdies für die Durchführung der Synthesen der Farbstoffe XI und XII von Bedeutung wurde. Auch gelang die Aufklärung des unlöslichen Rückstands des primären Produktes der zum Immedialgelb GG führenden Schmelze.

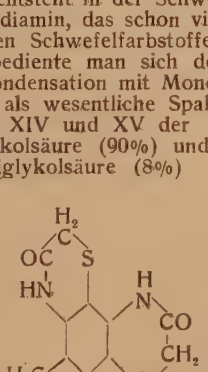
Es wird aus diesen Tatsachen der Schluß gezogen, daß im Immedialgelb GG das Benzidin mit dem Dehydrothiotoluidin durch einen bzw. zwei Thiazol-Ringe (also sowohl einseitig und auch beiderseits) verknüpft ist. Seine Löslichkeit in Schwefelnatrium beruht auf Disulfid-Gruppen in o-Stellung zu den Aminogruppen. Der Schwefel tritt anscheinend vor der Kondensation in die Komponenten ein, er tritt dagegen nicht ein in die hochmolekularen Kondensationsprodukte.

Weiterhin wurde das technische Immedialorange C untersucht. Es entsteht in der Schwefelschmelze von m-Toluylendiamin, das schon viel früher zu den ersten gelben Schwefelfarbstoffen geführt hatte. Auch hier bediente man sich der Ätzkalischmelze und der Kondensation mit Monochloressigsäure und erhielt als wesentliche Spaltprodukte die Anhydride XIV und XV der

2,4-Diamino-3,5-di-thioglykolsäure (90%) und
m-Toluylendiamin-di-thiolglykolsäure (8%)



XIV

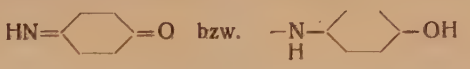


XV

Beide Anhydride wurden auch synthetisch und wiederum unter Zuhilfenahme der Rhodanierung aus 2,4-Diamino-benzoesäure, bzw. m-Toluylendiamin hergestellt. Nach den Mengenverhältnissen der Spaltprodukte werden im Immedialorange 6—8 Molekeln m-Toluylendiamin angenommen, die durch Thiazolringe verknüpft sind. Es ist nicht entschieden, ob die Verknüpfung linear oder angular erfolgt. (Konstitutionsformeln siehe in der Abhandlung selbst.)

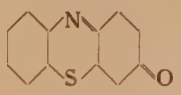
II. Zur Kenntnis der Indophenol- oder Chinonimin-Schwefelfarbstoffe.

Die Ausgangsstoffe, von denen sie sich ableiten, enthalten die Gruppierungen



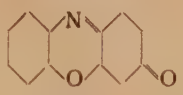
oder sie sind zu deren Bildung befähigt. Eingeschlossen sind die

Phenthiazone



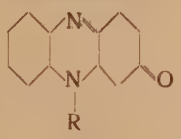
XVI

Phenoxazone



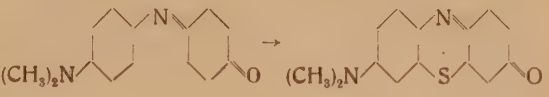
XVII

Phenazone



XVIII

Von angesehenen Chemikern war schon früher für einen dieser Farbstoffe (Immedialreinblau) bewiesen worden, daß in der Polysulfidschmelze Thiazone gebildet werden, z. B.



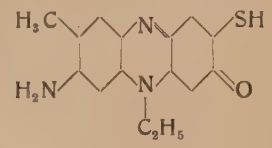
Somit war dieser Vorgang auch für die Polysulfidschmelze anderer Farbstoffe aus Chinonimminen wahrscheinlich gemacht. Daher ging man von den synthetisch gewonnenen Ringsystemen XVI, XVII und XVIII aus, um durch stufenweisen Aufbau zu den wesentlichen Fragen Stellung nehmen zu können:

1. Verhalten der Systeme beim Schwefeln.
2. Einfluß von Substituenten auf die Schwefelung und die Stelle des Eintritts des Schwefels.
3. Verknüpfung der eingetretenen Schwefelatome.

Zu 1. Es ergab sich, daß der Phenthiazon- und der Phenoxazon-Ring sich bei der Schwefelung nahezu gleichartig verhalten. Das war überraschend, weil bisher die Oxazine als nicht verwendbar für die Herstellung von Schwefelfarbstoffen angesehen wurden. Jetzt aber fand man, daß die Oxazin-Schwefelfarbstoffe sehr wertvolle Produkte sind. Leider wird keiner dieser Farbstoffe genannt. In den kräftigen Färbungen der Oxazin-Farbstoffe stellt man eine Verschiebung des Farbtons nach gelb fest. Die teuren Ausgangsstoffe und die schwere Zugänglichkeit substituierter Oxazine erlauben jedoch zur Zeit nicht den weiteren Ausbau dieser Farbstoffgruppe.

Von den drei Ringsystemen setzt der Phenazonring (XVIII) dem Eintritt des Schwefels den stärksten Widerstand entgegen. Wegen seiner Tautomerisierung zum Oxyphenazin wurde nur mit den am Stickstoff substituierten Azonen gearbeitet, z. B. mit N-aethyl-6-methyl-7-aminophenazon, dem Ausgangsmaterial für den Höchster Thiogenpurpur. In der Polysulfidschmelze mit Butylalkohol als Verdünnungsmittel wird in das Azon nur eine Merkaptangruppe in 3-Stellung (Ortho zum Oxo-sauerstoff) eingeführt. Dieses

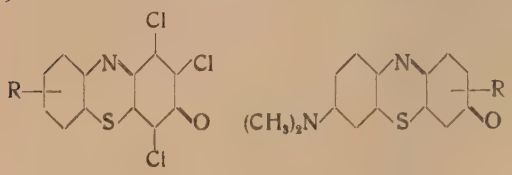
Merkaptan XIX aber ist noch kein brauchbarer Schwefelfarbstoff. Erst wenn es ohne Verdünnungsmittel mit Polysulfid bei 180° und in Gegenwart von Kupfersalzen verbackt wird, kommt man zum Farbstoff Thiogenpurpur.



XIX

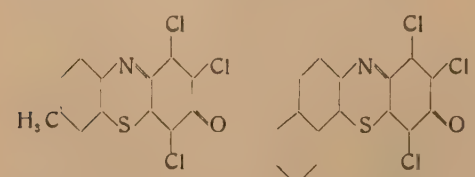
Auch andere Beispiele für den Widerstand der Phenazone gegen den Eintritt des Schwefels werden angeführt und dieser auffallende Unterschied zwischen Phenthiazon und Phenazon auf die Verschiedenheit des Oxydationspotentials dieser Ringsysteme zurückgeführt.

Zu 2. Was den Einfluß von Substituenten auf das Schwefeln der Ringsysteme XVI—XVIII anbetrifft, so standen, namentlich für Synthesen von substituierten Phenthiazonen, zwei ergiebige Reaktionen zur Verfügung: Die Einwirkung von verschieden substituierten o-Amino-arylmerkaptanen auf Chlorchinone (Chloranil 1) die zu Chlorphenthiazonen führt, die im benzoiden Kern verschieden substituiert sind (XX). Die Chloratome des chinoiden Kerns spielen keine Rolle, denn sie werden in der Polysulfidschmelze besonders leicht durch Schwefel ersetzt. Andererseits führt die Zusammenoxydation von p-Amino-dimethyl-anilinthiosulfosäure mit substituierten Phenolen und folgendem Ringschluß zu Phenthiazonen, die im chinoiden Kern substituiert sind (XXI).

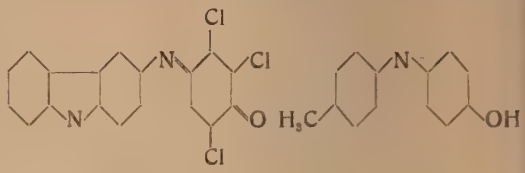


XX XXI

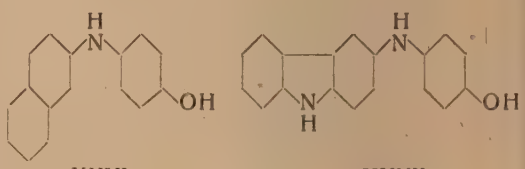
Mit Hilfe dieser beiden Synthesen ließ sich nicht nur die oben gestellte Frage durch zahllose Einzelversuche beantworten, sondern auch die Thiazonstruktur für alle Chinonimin-Schwefelfarbstoffe bestätigen, die bislang nur für das Immedialreinblau bewiesen worden war. Die drei wichtigsten Beispiele, die die Verfasser herausgreifen, betreffen die technischen Produkte Schwefelbraun (S), Indocarbon CL (I) und Hydronblau R (H). Ihre Bedeutung rechtfertigt die folgende Gegenüberstellung: Die Konstitutionen der drei Trichlorthiazone (XXII—XXIV), aus denen Schwefelfarbstoffe erhalten wurden, die grundsätzlich übereinstimmten mit den aus den Diphenylamin-Derivaten (XXV—XXVII) gewonnenen technischen Produkten S, I und H.



XXII XXIII



XXIV XXV

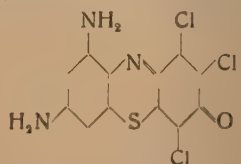


XXVI XXVII

Die Übereinstimmung wurde auch durch negative Ergebnisse verschiedener Synthesen bekräftigt, die ihrerseits zu der grundlegenden Erkenntnis führten, daß für den erstrebenswerten optimalen Verlauf der Schwefelung in der Polysulfidschmelze die 1,3,4-Stellungen des Thiazons bzw. Chinonimins entweder frei sein müssen, oder nur von abspaltbaren Substituenten besetzt sein dürfen. Dagegen bleiben die Substituenten in allen übrigen Stellen ohne Einfluß auf die Schwefelung, sind jedoch entscheidend für die Farbe und Löslichkeit des gebildeten Farbstoffs und für den Ton und die Echtheitseigenschaften seiner Färbung. Substitution durch die Alkyl-, Aryl-, Acylamino-Gruppe oder durch Halogene führt zu braunen, die Amino-, Alkylamino-, Arylamino- oder die Hydroxyl-Gruppe zu blauen bis violetten Farbstoffen (Immedialneublau, Immedialindon). Anfügung eines Benzorestes in 7,8-Stellung ergibt einen schwarzen (Immedialcarbon CL), die Aminogruppe in 7-Stellung einen grünen Farbstoff.

Aber nicht nur die Farben der aus gleichartigen Phenthiazonen und Chinoniminen erhaltenen Farbstoffe stimmen überein, sondern damit auch meistens die Farben der Thiazone: Braune, blaue oder schwarze Schwefelfarbstoffe entsprechen braunen, blauen oder schwarzen Thiazonen. Man konnte also vermuten, daß im benzoiden Molekelteil des angewandten Phenthiazons bzw. Indophenols keine Veränderung in der Polysulfidschmelze eintritt. Das Experiment hat die Annahme bestätigt, indem der braune Farbstoff aus 7-Benzoylamino-phenthiazon durch Verseifung in einen blauen Farbstoff überging, der identisch war mit dem Schwefelungsprodukt von 7-Amino-phenthiazon.

Diese Feststellung hat endlich zu einem Einblick in den noch unbekannten Aufbau des historischen ersten schwarzen Schwefelfarbstoffs „Immedialschwarz V extra“ geführt, der aus 4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamin in der Polysulfidschmelze gewonnen wird. Das entsprechende Phenthiazon war zwar noch nicht zugänglich. Aber dafür gelang es, das 1,3,4-Trichlor-5,7-diaminophenthiazon (XXVIII) zu synthetisieren. Aus diesem

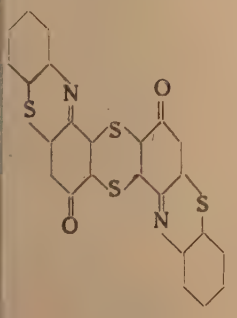


XXVIII

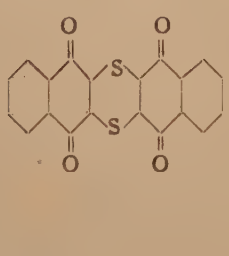
tstand in der Polysulfidschmelze ein Farbstoff, r mit Immedialschwarz in allen kennzeichnen- n Eigenschaften übereinstimmt. Es durfte also schlossen werden, daß im Immedialschwarz eine itere Verkettung des benzoiden Teils der Mo- kel mittels Iminogruppen oder Thiazinringen cht erfolgt, sondern daß in diesem Teil nur e Nitrogruppen des Ausgangsstoffes zu Amino- uppen reduziert werden, und diese letzteren er- lten bleiben. Schließlich führten weitere Ver- che zu der Gewißheit, daß in den benzoiden eil niemals Schwefel eintritt, was auch an em besonders anschaulichen Beispiel bewiesen rde. Damit läßt sich zur Frage 2 mit Sicherheit gen, daß in den typischen Chinonimin-Schwefel- bstoffen die 1,3,4-Stellungen des Phenthi- ons durch Schwefel besetzt sind.

3. Es bestand allgemein die irrige Ansicht, ß in den Chinonimin-Schwefelfarbstoffen die iazone an beliebigen Ringstellen durch Di- lfidbrücken verbunden sind. Durch die bisheri- n Ergebnisse aber war erwiesen, daß der ein- tretene Schwefel nur im chinoiden Teil der Farb- offmolekel Platz finden kann. Von da aus müßte so die Verknüpfung der Thiazone durch Disul- lbrücken erfolgen. Versuche zeigten, daß derar- ge Thiazon-disulfide den Charakter von Schwefel- rbstoffen nicht besitzen. Auch die Ansicht, daß chnisch brauchbare Schwefelfarbstoffe drei chi- oid verankerte Disulfidbrücken erfordern, müßte ufgegeben werden, da sie durch die Herstellung nes derartigen Tri-disulfids aus dem entsprechen- n synthetisch gewonnenen Trimerkaptan wider- gt wurde. Es wich in allen charakteristischen genschaften weit ab von wirklichen Schwefel- rbstoffen, insbesondere durch seine leichte Lös- chkeit in Schwefelnatrium. Aber nach der An- hauung der Verfasser „verleihen die Merkaptan- uppen keine genügende Affinität und genügen- s Ziehvermögen, wenn nicht bereits das Grund- kelett an dem die Merkaptangruppen haften als lches stark substantiv ist."

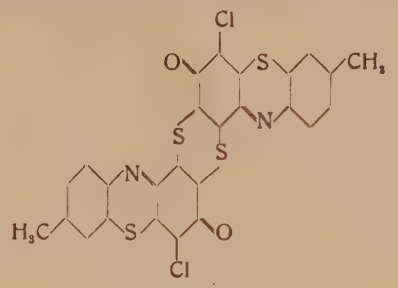
So mußte also eine gegen Schwefelna- rium beständige Schwefelbrücke angenom- en werden. Weitere Erwägungen führten schließ- ch zu der Vermutung, daß in diesen Farbstoffen wei einfache Schwefelbrücken in den Stellungen und 4 zwei Thiazon-molekeln miteinander ver- nden (XXIX), daß also ein Thianthren-Ring rliege. Ein chinoides Thianthrenderivat (Diben- thianthren-dichinon XXX) war schon vor vielen ahren von dem Referenten bei der Einwirkung n Schwefelnatrium auf die wäßrige Suspension n 2,3-Dichlor-α-naphthochinon entdeckt worden. ls man jetzt in Mainkur fand, daß es auch aus



XXIX



XXX



XXXI

unsubstituiertem α-Naphthochinon erhalten werden kann, bedeutete dies eine starke Stütze obiger Vermutung. In Anlehnung an die Methode des Referenten wurde das 7-Methyl-1,3,4-trichlor-phenthiazon mit Schwefelnatrium in der alkoholischen Polysulfidschmelze umgesetzt und führte zu dem krystallisierten Thianthren XXXI. Diese eindeutige Synthese war eines der wichtigsten Ergebnisse der ganzen Arbeit. Sie wurde mit dem gleichen Erfolg auch auf anders substituierte Phenthiazone, sowie auf das 7-Amino-trichlor-phenoxazon angewandt. Diese Thianthrene lösten sich klar, wenn auch schwerer als die technischen Schwefelfarbstoffe in Schwefelnatrium (das Benzo-substituierte nur in Natriumhyposulfit) und färbten Baumwolle in kräftigen und klaren Tönen einer bisher bei Schwefelfarbstoffen nicht bekannten Reinheit.

Es erscheinen also auch die Vorgänge in der Polysulfidschmelze geklärt. Die dabei eintretende Bildung des Thianthrens XXX aus α-Naphthochinon und die Eigenschaften der Thiazon-thianthrene sprechen stark für ihr Vorhandensein auch in den aus Indophenolen bzw. Chinoniminen gewonnenen Schwefelfarbstoffen. Diese letzteren sind sicher Gemische. Daher nimmt man an, daß neben den Thianthrenen auch Monosulfide und eine Disulfidbrücke vorliegen, da sie in der Hyposulfit-Küpe mit Monochloressigsäure kondensiert in lösliche Thioglykolsäuren (siehe oben) übergehen.

Am Schluß wurden durch Gegenüberstellung von je einem synthetisch hergestellten Vertreter der Schwefelbackfarbstoffe und der Chinonimin-Schwefelfarbstoffe die Hauptunterschiede zwischen den beiden nochmals hervorgehoben.

Dieser erfreuliche Stand der Erkenntnis der strukturchemischen Sachlage im Gebiet der Schwefelfarbstoffe weckt ohne Zweifel die Hoffnung auf weitere Fortschritte. Die Verfasser selbst sprechen am Ende ihrer Abhandlung verschiedene in dieser Richtung weisende beachtenswerte Gedanken aus, auf die besonders hingewiesen sein soll. Doch könnten weitere Fortschritte z.B. in der Bestimmung der Molgewichte von synthetisch hergestellten einheitlichen Schwefelfarbstoffen bestehen. In Anbetracht der vielen Methoden, die uns heute auch für schwerlösliche Substanzen und solche von sehr hohem Molekulargewicht, und für die Hochpolymeren zur Verfügung stehen, sollte diese heikle und gewiß nicht leichte Aufgabe nicht unlösbar sein. Weiterhin glaube ich, daß die reichen Ergebnisse der mühevollen Arbeiten des Mainkurer Forscherkreises so manchem Chemiker den Anreiz bieten sollten, gewisse Vorprodukte für die Synthese dieser Schwefelfarbstoffe, Zwischenprodukte, die heute noch fehlen, auf eine Weise zu gewinnen, die auch technisch-wirtschaftlich tragbar und daher anwendbar ist. Ich denke

dabei an Vorprodukte für den Aufbau von Phenoxazonen und Phenazonen. Daß die schwere Zugänglichkeit von verschiedenartig substituierten Oxazinen, so wie der hohe Preis der Ausgangsstoffe, den Ausbau dieser Farbstoffgruppe hemmt, haben die Verfasser selbst hervorgehoben. Weiterhin ist auf die Gewinnung jener Zwischenprodukte abzuzielen, die unmittelbar in glatter Reaktion zu den gewünschten Thianthren-thiazonen führen. Das erstrebenswerte Endziel muß sein, Schwefelfarbstoffe, insbesondere die den Küpenfarbstoffen so nahe stehenden Chinonimin-Schwefelfarbstoffe, in technisch gangbarer klarer Synthese und ohne Anwendung unübersichtlicher Methoden zu gewinnen. Auch die Untersuchung der Vorgänge in der Schwefelnatrium- und in der Hyposulfit-Küpe der Schwefelfarbstoffe, und des Zustandekommens ihrer Färbungen (Aufnahme einfacher Merkaptane und der Leukoschwefelfarbstoffe durch Zellulose), die im Gegensatz zu den analogen Gebieten der Küpenfarbstoffe[6]) noch unbearbeitet zu sein scheinen, würde ebenfalls weitere Fortschritte zutage fördern.

Abschließend sei noch auf bestimmte Anschauungen von Wo. Ostwald hingewiesen[7]), die dieser zu den Schwefelfarbstoffen geäußert hat. Er erwähnt bei der Besprechung der Bildung des synthetischen blauen Steinsalzes, die durch eine Kondensation des anfangs molekulardispersen Metalls zu größeren, speziell kolloiden Komplexen eintritt, daß der gleiche Vorgang nicht nur der Herstellung des Goldrubinglases und ähnlicher Gläser, sondern auch vieler organischer Schwefelfarbstoffe zugrunde liegt. Er nimmt weiterhin an, daß feste Lösungen von hochdispersem Schwefel verschiedenen Dispersitätsgrades als die färbende Ursache der Schwefelfarbstoffe anzunehmen sind. Ferner ist er der Anschauung, daß bei diesen Farbstoffen eingestandenermaßen, z. Zt. wenigstens, eine konstitutionschemische Erklärung in vielen Fällen hoffnungslos erscheine. Manche, von den Verfassern der vorliegenden Abhandlung angeführten Beobachtungen und Umstände finden sicherlich ihre zutreffende kolloidchemische Begründung in diesen Anschauungen. Anderes aber bedarf wohl der Überprüfung. Leider sind mir die besonderen Arbeiten von Wo. Ostwald, die ihn zu diesen Anschauungen führten, nicht zugänglich. Sie liegen weit zurück (1911, 1913, 1919) sind aber in der Auflage von 1944 des cit. Buches noch enthalten.

Eines ist aber sicher: Die „konstitutionschemische Erklärung", für die die damalige Zeit ihm noch nicht reif gewesen zu sein schien, ist heute „in vielen Fällen" unzweifelhaft erbracht, wie die vorliegende Veröffentlichung der weit ausgreifenden Abhandlung aus dem Mainkurer Immedial-Laboratorium beweist.

[6]) K. Brass und G. Torinus, Kolloid-Z. **45**, 256 (1928). — K. Brass, Monatsschr. Text.-Ind. **46**, Heft 2 (1931).

[7]) Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 12. Aufl. (Dresden 1944), 173 und 232. Siehe dort auch die näheren Literaturangaben.

Tagungsberichte

Symposium über die Physik der Pulvermetallurgie

veranstaltet von der Sylvania Electric Products Inc.
auf Fort Totten, Bayside, L. I., New York, vom 24. bis 26. August 1949

Von G. F. Hüttig (Graz)

(Eingegangen am 18. Oktober 1949

Diese Tagung, welche an die vorjährige Internationale Tagung in Graz anknüpfte, wurde eingeleitet von G. F. Hüttig-Graz durch einen gemeinsam mit W. E. Kingston-Bayside abgefaßten Vortrag über die grundlegenden Probleme des Sinter-Prozesses, worin die Zustände der Sinterstoffe und die Thermodynamik und Kinetik ihrer Wandlungen dargestellt wurden. Im Besonderen behandelte hierauf A. Smekal-Darmstadt den Mechanismus des Kristallwachstums, A. J. Shaler-Boston das Schrumpfen von Poren und B. H. Alexander und G. C. Kuczynski-Bayside die Beziehungen zwischen Diffusion und Fließen in Metallen. Die Erscheinungen der Selbstdiffusion, Keimbildung, Oberflächenspannung und Rekristallisation waren Gegenstand der Vorträge von M. Cohen-Boston, J. H. Hollomon-General Electric Co. und C. Herring-Bell Telephone Laboratories, R. Smoluchowski, P. Beck, M. Balicki und L. Delisle. Vorwiegende technologische Fragen wie die Pulverherstellung und das Heißpressen wurden von C. G. Goetzel, P. Duwez, G. Comstock und F. V. Lenel behandelt. Einen breiten Raum beanspruchten die für die Hartmetalle wichtigen Karbide; hier wurden die Vorträge der am persönlichen Erscheinen verhinderten R. Kieffer-Reutte/Tirol und V. Fattinger-Stübeng/ob Graz verlesen und diskutiert. Ihnen folgten die Berichte von H. H. Hausner-New York über die Verfolgung des Sinterungsverlaufes durch Messungen von elektrischen Eigenschaften und von Kopelman-Bayside über die Herstellung von Metallpulvern durch Reduktion von Oxyden. Die Vorträge von A. D. Power über das Elektronen-Mikroskop, von R. P. Seelig über das Pressen von Metallpulvern und von E. F. Lowry über den Mechanismus des Kristallwachstums beschlossen die Tagung. Ähnlich wie bei der Grazer Veranstaltung werden sämtliche Vorträge und Diskussionen in Buchform erscheinen.

Bericht über die 48. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft vom 13.—15. Oktober 1949 in Wiesbaden

Von F. H. Müller (Marburg)

Auf der diesjährigen Bunsen-Tagung standen die drei Hauptthemen zur Diskussion: Isotopentrennung, polarographische Methoden und Probleme der Makromoleküle.

Die modernen Methoden der Isotopen-Trennung wurden praktisch erschöpfend behandelt. Nach einem einleitenden Gesamtüberblick von W. Groth, Hamburg, besprach W. Walcher, Marburg, die massenspektrographischen Methoden, E. W. Becker, Marburg, Trennrohr und chemischen Austausch, K. Harteck, Hamburg, die Trennung durch Destillation und Desorption, H. Martin, Kiel, die elektrochemischen Verfahren und G. Dickel, München, den Austausch in Kunstharzen.

An speziellen, den Kolloidiker interessierenden Problemen wurden neben den weiter unten behandelten makromolekularen Studien z. B. von R. Paul, Hamburg, die Oberflächendiffusion in porösen Adsorbentien behandelt. Die Diffusionskoeffizienten ergaben sich für organische Substanzen in gleicher Größenordnung wie diejenigen in Flüssigkeiten. Die Aktivierungsenergien für die Oberflächenbeweglichkeit, die aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusion berechnet werden konnten, betragen 55—85% der Adsorptionswärme. Doch ist diese nicht allein für die Oberflächendiffusion maßgebend, sondern auch Größe und Gestalt der Moleküle.

G. F. Hüttig, Graz, brachte neue Überlegungen zur Kinetik der Sinterungen, die an Eisen-, Kupfer-, Molybdän-Pulvern geprüft wurden. Die experimentelle Prüfung ergab Übereinstimmung der hier gefundenen Aktivierungswärme, der Oberflächen- und Gitterselbstdiffusion mit sonstigen Übereinstimmungen aus der Literatur.

Die von S. Peter, Hannover, vorgetragene Theorie der Strukturviskosität entspricht dem in dieser Zeitschrift Veröffentlichtem (Kolloid-Z. **114**, 44, 1949).

Im vorliegenden Bericht soll ausführlicher nur auf die makromolekularen Vorträge eingegangen werden. Für die übrigen weitgehend rein physikalisch-chemischen Themen muß auf die Veröffentlichungen in der „Zeitschrift für Elektro-Chemie" verwiesen werden.

W. Kast, Krefeld, berichtete im wesentlichen über die in der Kolloid-Zeitschrift **114**, 23, 1949 veröffentlichten Untersuchungen über Feinheiten bei der Verstreckung von Zellulosefasern, wobei angedeutet wurde, daß diese Untersuchungen nun auch auf Perlon-Seiden ausgedehnt werden. „Orientierungsgüte" und „Orientierungsparameter", gewonnen aus den azimutalen Halbwertsbreiten der Interferenzen 101 und 020, wurden in Zusammenhang mit textilen Daten gebracht und damit charakteristische Verfahrensunterschiede nachgeprüft.

E. Jenkel und E. Klein, Aachen, teilten weitere Untersuchungen über die Kristallisation und Sphärolythenbildung beim Polyurethan II mit. Es ließ sich zeigen, daß die Hauptketten der Moleküle tangential im Sphärolythen liegen. Die Sphärolythe machen sich, insbesondere bei Folien als Relief bemerkbar, wobei sich Kugeln nur bei einer gewissen Mindestdicke der Folien bilden. Beim Strecken dehnen die Sphärolythe sich in der gleichen Weise wie das umgebende nicht-sphärolythische Material. (s. auch J. appl. Physics 1949, Heft 20). Die vom Autor behauptete Verallgemeinerung der Kristallisation in Sphärolythen bei Hochmolekularen scheint dem Ref. zu weit zu gehen (z. B. Zellulosen!).

O. Kratky, Graz, bespricht neue Möglichkeiten, auf röntgenographischem Wege über den Verknäulungsgrad von fadenförmigen gelösten Molekülen etwas zu erfahren. Die Streufunktion wird unter Berücksichtigung einer Persistenz der Richtung bei den Ketten verbessert. Die Berechnung der Streufunktion ergibt, daß sich an dem Verlauf $1/\vartheta^2$, der an den etwa Gaußschen Verlauf bei kleinsten Winkeln anschließt, noch ein weiterer $(1/\vartheta)$-Bereich anschließen muß. Aus der Lage des Übergangsgebietes kann man eine Persistenzlänge errechnen, d. h. eine Länge, in der der mittlere Richtungscosinus mit der Ausgangsrichtung in seiner Nachwirkung auf den e-ten Bruchteil abfällt. Die Persistenzlänge ergibt sich genau als die halbe Kuhnsche Vorzugslänge A_m und beträgt 22 Å z. B. beim Polyvinylchlorid.

Nitrozellulose besitzt ein viel steiferes Molekül mit Vorzugslängen von mindestens 200 Å. Auch die Knäuelung als Funktion des Lösungsmittels konnte nachgewiesen werden.

Eine weitere Möglichkeit ergab sich durch Einführung von je einem Jodatom in die Endgruppen von Paraffinen. Aus dem röntgenographisch gemessenen mittleren Abstand der Jodatome (bei Lösung in Dodekan) ließ sich auch hier eine Aussage über die Verknäulung machen. Die untersuchten Kettenlängen gingen allerdings nur herauf bis zum Dijoddekan.

Auch nach einer dritten Möglichkeit hin existieren schon Versuche. Polyvinylbromid, bei dem im wesentlichen ja das Brom streut, kann als eine Art Perlenschnur aufgefaßt werden. Je besser diese Schnur gestreckt ist (ebenfalls gemessen in Lösung), umso schärfer wird sich der Abstand benachbarter Bromatome als Braggsche Reflektion bemerkbar machen. Die quantitative Behandlung der Verbreiterung gibt eine weitere Möglichkeit, über die Krümmung der Kette (mittlere Biegung der Perlenschnur) Aussagen zu gewinnen. Dieser letztere Effekt muß jedoch noch quantitativ durchgerechnet werden.

J. Hengstenberg, Ludwigshafen, behandelte das Gebiet der Lichtstreuungen in makromolekularen Lösungen. Die wesentlichen Grundlagen wurden schon in der Kolloid-Zeitschrift **113**, 134 1949 mitgeteilt (Referat Kunststoff-Fachgruppentagung Heidelberg). Im Gegensatz zur Methode der Röntgenstreuung gestattet die Methode der Lichtstreuung nicht, Verzweigungen von Knäulungen abzutrennen. Bei steigender Konzentration nimmt anscheinend die Knäuelung zu. Wie aber Mark inzwischen nachgewiesen hat, dürfte dies auf einem Flüssigkeitseffekt beruhen. Eigene Versuche an Polystyrolen werden mitgeteilt. Die Sicherheit der Feststellungen sind wesentlich größer als bei indirekten Ableitungen etwa aus Viskositätsmessungen. Der erhebliche Aufwand bei dieser Methode liegt in der Herstellung der optisch absolut sauberen Lösungen.

Frau E. Husemann, Freiburg, behandelte im folgenden Vortrag die Molekulargewichtsverteilung hydrolytisch, oxydativ und fermentativ abgebauter Zellulose. Die neuen Erkenntnisse ergaben sich durch vergleichende osmotische und viskosimetrische Messungen in polymerhomologen Reihen von abgebauten Zellulosen. Der hydrolytische und der oxydative Abbau ergab ein weniger starkes bzw. sehr starkes Hervortreten von Ketten mit 500 Gliedern. Der besonders mild arbeitende fermentative Abbau dagegen lieferte unerwarteter Weise einen völlig statistischen Zerfall. Es wurde versucht, auch in der Diskussion, Zusammenhänge mit dem verschiedenen chemischen Mechanismus aufzustellen (Lockerstellen!).

K. Wolf, Ludwigshafen, behandelte die Beziehung zwischen Konstitution und physikalischem Verhalten, insbesondere von Polyestern. Ohne im einzelnen mathematische Berechnungen anstellen zu müssen, ergibt die Beschäftigung insbesondere mit dem Aufbau der Polyester, die durch ihre enorme Variationsmöglichkeit hierzu extrem geeignet sind, eine Reihe von interessanten Regeln. So erhält man aus niederviskosen Flüssigkeiten durch Polymerisation zu linearen Produkten gummiartige Polymerisate, hornartige Substanzen und schließlich durch Vernetzung bzw. durch amorphe Erstarrung von Gummi die Harze (z. B. Polystyrol). Eine Kristallisationstendenz des niedermolekularen Ausgangsproduktes spiegelt sich also im mechanischen Verhalten des daraus erzielbaren Hochpolymeren wider. Durch geeignete Mischung oder Veränderung des niedermolekularen Ausgangsmoleküls hat man Einfluß auf das hochmolekulare Produkt, und man kann im gewissen Rahmen Voraussagen treffen.

Bei einer guten Kautschuksubstanz muß verlangt werden, daß sie beim Strecken kristallisiert. Hochpolymere Substanzen, denen diese Eigenschaft fehlt, zeigen bei der Dehnung keine Verfestigungen und liefern sogenannte mechanisch kurze Produkte. Die Kristallisation verhindert das Abgleiten und bedingt eine Verfestigung. (Einfluß der Ketten- bzw. Maschengröße).

Das im einzelnen sehr vielfältige Erfahrungsmaterial wird in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Mitteilung behandelt.

A. Münster, Wiesbaden-Kostheim, zeigt an Hand thermodynamischer Berechnungen, daß die anomalen Entropie-Effekte, bedingt durch die starken Größenunterschiede auch für das besondere Lösungsverhalten Hochpolymerer von wesentlichstem Einfluß sind. Bei der Entmischung binärer Lösungen liegt der kritische Punkt bei sehr niedrigen Konzentrationen des Fadenmoleküls (wobei diese Berechnungen zunächst erst für starre Fadenmoleküle streng gelten). Die Entmischungskurve läßt sich berechnen, wenn man die Solphase praktisch als frei von Fadenmoleküle betrachtet. Lineare Polymerisate erweisen sich entweder als unbegrenzt löslich oder als praktisch unlöslich. Andererseits wirkt jedes Nichtlösungsmittel mehr oder weniger stark quellend. Die begrenzte Quellung ist also nicht notwendig durch eine Vernetzung bedingt.

Erweiterung der Rechnung auf ternäre Gemische läßt die fraktionierte Fällung verstehen und die funktionale Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad erfassen. Insbesondere können auch umgekehrte Fällungen, bei denen zuerst die kurzen Ketten ausfallen, verstanden werden.

F. Würstlin, Ludwigshafen, brachte im wesentlichen die in der Kolloid-Z. **113**, 18, 1949, mitgeteilten Überlegungen.

K. Wirtz, Göttingen, behandelte die Leitungseffekte in H-Brückensystemen. Es lassen sich genauere Aussagen über die an dem Aufbau einer Substanz mit Protonenleitfähigkeit zu stellenden Anforderungen machen. Unter anderem ist die innermolekulare Kopplung von Donator- und Akzeptor-Gruppe, z. B. durch ein System von konjugierten Doppelbindungen, notwendig. Es lassen sich einerseits das Seignette-Salz-elektrische Verhalten durch H-Brückensysteme erklären, aber auch viele andere Eigenschaften, beispielsweise die der nativen Proteine (Fermentwirkung!).

In einem letzten Vortrag behandelte R. Hosemann, Treysa-Hephata, in möglichst umfassender Weise die Röntgenstreuung in Hochpolymeren. Die Anwendung des Faltungstheorems der Fourier-Transformation gibt die Möglichkeit zu einer sehr allgemeinen Fassung der mehr oder weniger ausgeprägten und teils unregelmäßigen Störungen in der Statistik der Verteilung der Bausteine. Neben der Anwendung auf Flüssigkeiten wird insbesondere auf die Bedeutung für die Berechnung von Streuungen an teilweise kristallisierten Hochpolymeren mit mehr oder weniger geordneten Übergangsgebieten gedacht.

Berichtigung

Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz

Von O. Jakobi — Kolloid-Z. **114**, H. 2

S. 94, Spalte 2 muß es richtig heißen: Chemisch oder physikalisch angegriffene Keratine...

S. 95: Im Text zu Abb. 4 muß es richtig heißen: D nach Extraktion mit Alkohol (39 Std.) und Äther.

S. 99, Spalte 2: Im Text zu Tabelle 22a muß es heißen: ... der lebenden menschlichen Haut **nach** Extraktion...

S. 101 und 102: Die Abb. 9 und 12 sind verwechselt, d. h. zum Text der Abb. 9 gehört die Abb. 12, zum Text der Abb. 12 gehört die Abb. 9.

Bücherbesprechungen

Mechanical behavior of high polymers. (Mechanisches Verhalten von Hochpolymeren.) Von T. Alfrey jr.-Brooklyn, XIV, 581 S., 246 Abb. (Interscience Publishers, Inc., New York und London 1948). Preis geb. $ 9,50.

Bei einer großen Reihe von Substanzen, die vornehmlich, wie wir heute wissen, dem Aufbau nach hochpolymere Stoffe sind, spielt das mechanische Verhalten für ihre Verwendung die ausschlaggebende Rolle. Dabei handelt es sich um Substanzen, die weder im täglichen Leben, noch in der Technik wegzudenken sind: Um Gummi, Leder, Textilien, plastische Massen, Filmbilder, Platte usw.

Unsere heutigen Kenntnisse über den molekularen Bau und über die Physik der Moleküle hat weitreichende Einblicke in die Klärung des physikalischen Verhaltens dieser Stoffe gebracht. Das

chanische Verhalten ist jedoch besonders kom-ziert, auch dann schon, wenn man es rein nomenologisch zu fassen sucht. Von den bei-n Idealfällen, dem ideal-elastischen Körper und n Fließverhalten der idealen Flüssigkeit, exi-eren wesentliche Abweichungen. Es ist daher besonderes Verdienst, diese ganzen Verhält-se, so weit man sie heute schon exakter quanti-iv fassen kann, in geschlossener Weise darzu-llen und in Zusammenhang mit dem Aufbau der ffe zu bringen. Dies ist das Thema des vor-genden Buches.

Die ziemlich umfassende Einführung behandelt Grundbegriffe, die Theorie der Elastizität, Newtonsche Flüssigkeit, das Nicht-Newtonsche-Fließen, Thixotropie und Reibung und Kombination von Elastizität und Fließen nach axwell.

Im zweiten Teil der Einführung wird zu die-n phänomenologischen einiges über den mole-laren Mechanismus beim elastischen Verhalten d beim Fließen (Reaction Rate Theory) gebracht.

Anschließend behandelt der Verfasser das me-anische Verhalten der amorphen linearen Hoch-lymeren. Hier sind Aufbau und Verhalten beneinander behandelt. Neben den Theorien r Kautschukelastizität wird auch das plastisch-stische Verhalten besprochen, die Hysterese-scheinungen, das Verhalten bei periodischer Ver-rmung mit seiner Analogie zum Verhalten elek-tischer Netzwerke usw. Die Diskussion erfolgt eitgehend an entsprechenden Zusammenstel-ngen von Vogt-Modellen.

Das nächste Kapitel ist den dreidimensionalen tzwerken gewidmet, bei denen weite und enge tze unterschieden werden. Hierbei wird außer f durch Valenzbindung bedingte Vernetzung ch auf solche durch Verschlaufungen mit van r Waalschen Bindungen eingegangen, wobei obleme wie z. B. das der Änderung der Ver-tzung mit Deformation und Zeit auftreten.

Im vierten Kapitel behandelt der Verfasser die-nigen Substanzen, bei denen teilweise kristalline reiche vorhanden sind. Die Änderung des kristal-nen Anteils mit der Dehnung, wie z. B. beim autschuk, die zeitliche Änderung durch Kristal-sation aus labilen Zuständen, sind neben den zu-ächst durch den kristallinen Anteil überhaupt dingten andersartigen mechanischen Eigenschaf-n hier das Thema.

Im fünften Kapitel wird der Einfluß von Weich-achern oder quellenden Agentien sowie das erhalten der Lösungen besprochen, während das tzte Kapitel auftretenden Sonderfragen gewidmet t. Jedem Kapitel ist ein Literaturverzeichnis eigefügt, wobei sich leider wiederum, entspre-hend der Entstehungszeit des Buches zeigt, daß ch wichtigere deutsche Arbeiten auf diesem ebiet nicht bekannt waren. Mannigfache Pro-leme wurden so unabhängig ohne gegenseitige enntnis aufgegriffen. Allerdings überwältigt auch ier, wie auf anderen Gebieten der Physik, die ielzahl und Intensität an guter Forschung in en USA.

Man kann sagen, daß dieses Buch wohl zur eit die umfassendste und klarste Darstellung des roblemkreises ist, die existiert, und damit eine ichtige Grundlage für jeden, der auf diesem Ge-iet weiter arbeiten will, darstellt.

Der Verlag sorgte für vorzügliche Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg)

Partielle Differentialgleichung der Physik, Bd. VI. Von A. Sommerfeld-München. 2. Aufl., XIII, 332 Seiten, 42 Abb. Vorlesungen über theoretische Physik, Band VI. (Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1948). Preis brosch. DM 15,—.

Nach kaum einem Jahr liegt von diesem Buch die 2. Auflage vor. Wohl allein diese Tatsache zeigt die außerordentliche Wertschätzung auch dieses Bandes, der einen Teil der 6-semestrigen Vorlesungen des Verfassers über theoretische Physik in München zum Stoff hat. Außer auf den klassischen Problemkreis, verknüpft mit Namen wie Laplace, Fourier, Gauß usw. wird besonderer Wert auf die modernen Methoden, z. B. die der Eigenfunktion, die in der Wellenmechanik eine maßgebende Rolle spielt, gelegt. Den Besselschen- und Kugelfunktionen ist ein trotz knappster Fassung umfangreiches Kapitel gewidmet, entsprechend den immer stärker werdenden Anwendungen von Entwicklungen nach solchen Funktionen. Der mathematische Stoff ist durch die Anwendung auf die verschiedensten Gebiete der Physik dem Leser nahegebracht, wobei Probleme der drahtlosen Telegraphie eine besondere Rolle spielen. Die Anordnung des Stoffes wurde durch die didaktischen, weniger durch systematische Gesichtspunkte bestimmt.

Das Buch vermittelt zugleich in seiner hervorragenden Gestaltung, die die souveräne Beherrschung des gesamten Stoffes zeigt, einen Eindruck von der Ästhetik der Anwendung der Mathematik auf das physikalische Geschehen. Man muß bedauern, daß nicht aus der Feder desselben Verfassers uns auch eine ähnlich überragende Darstellung der heute in der Physik ebenfalls wesentlich gewordenen Integralgleichung beschert wird, in der die Probleme z. B. der Zerlegung des Verlaufes eines physikalischen Vorgangs in Elementarfunktionen gezeigt werden.

Das vorliegende Werk wird, zusammen mit den übrigen Bänden, seine hervorragende Bedeutung im Rahmen der theoretisch-physikalischen Literatur lange Zeit behalten.

F. H. Müller (Marburg)

Modern plastics encyclopedia. (Enzyclopädie der modernen plastischen Massen). Von G. M. Kline, D. Martin u. weiteren Mitarb. 1673 S. mit vielen Abb. (Plastics Catalogue Corporation, New York 1948).

Das ohne Tabellen über 1600 Seiten umfassende Buch enthält Zusammenstellungen der existierenden plastischen Massen, ihre Anwendungen, der Verarbeitungsverfahren, kurz, eine Übersicht über alle Dinge, die für die richtige Anwendung und technische Ausnutzung notwendig sind. Zahlreiche Abbildungen (verbunden mit intensiver Reklame) dienen zur Veranschaulichung der ungeheueren vielseitigen Möglichkeiten, die sich für die Kunststoffe heute bieten. Gesondert beigegeben sind dem Buch 12 ausführliche Tabellen, in denen z. B. der chemische Bau, die Eigenschaften, die Löslichkeit, die Möglichkeit zur einfachen Identifikation eines unbekannten Kunststoffes, in übersichtlicher Weise zusammengestellt sind. Die Enzyclopädie, die jedes Jahr neu erscheint, dient in erster Linie zur Propaganda und Aufzeichnung der Anwendungsmöglichkeiten plastischer Massen, zur kurzen Einführung in Bau und Eigenschaften für den Nicht-Fachmann, zum Ratgeber für den Fabrikanten, und sie umfaßt offensichtlich die gesamten in USA. produzierten Substanzen.

Das Buch kann insbesondere auch im Laboratorium, und zwar gerade für den Nicht-Spezialisten, ein guter Ratgeber bei der Suche nach besondere Bedingungen erfüllenden Werkstoffen sein.

F. H. Müller (Marburg)

Organic coatings in theory and practice. (Organische Anstriche in der Theorie und Praxis). Von A. V. Blom - Zürich. XII, 298 Seiten mit 121 Abb. (New York-Amsterdam-London-Brüssel 1949, Elsevier Publishing Company Inc.). Preis geb. fl. 15,90.

Das Buch Organische Anstriche in der Theorie und Praxis von A. V. Blom ist in seiner Art eine einmalige Erscheinung in der Fachliteratur. Es gab bis jetzt kein Werk, das uns einen Überblick über das gesamte Gebiet der Anstrichforschung vermittelte. Der Verfasser macht uns in seinem Buch in kurzer Fassung mit sämtlichen Rohstoffen der Anstrichtechnik in ihrer neuzeitlichen Entwicklung bekannt. Es ist keine bloße Aufzählung der Anstrichstoffe mit Beschreibung ihrer Eigenschaften und Verwendungszwecke, sondern die Stoffe sind hier vollkommen wissenschaftlich erfaßt. In der Einleitung wird der Leser mit den grundlegenden Vorstellungen über makromolekulare Verbindungen, wie es eben alle Anstriche mehr oder weniger sind, und mit den Vorgängen, die bei der Filmbildung vor sich gehen, vertraut gemacht. Darauf schließt sich die Besprechung sowohl der natürlichen, wie auch der synthetischen Filmbildner an, wobei alle anstrichtechnisch wichtigen Stoffe, sowohl die erprobten, als auch die in Entwicklung befindlichen, berücksichtigt werden.

Es sei aber bemerkt, daß das vorliegende Buch über Anstrichstoffe kein Nachschlagwerk ist, sondern eine kurze Darstellung der Chemie und Physik von diesen, sowie ihrer Anwendung in der Praxis mit grundlegenden theoretischen Betrachtungen. Man dürfte hier eine Parallele ziehen: Wie der Kunststoffachmann in dem Buch „Technologie der Kunstharze" von Houwink, so findet der Anstrichfachmann in dem Buch von Blom ein ausgezeichnetes Hilfswerk.

Auch von einem anderen Standpunkt aus ist das Buch von Blom wertvoll. Die gewaltige Entwicklung auf dem Gebiete der Anstrichtechnik in Deutschland macht erforderlich, daß diese in den Lehrplan der Technischen Hochschulen aufgenommen wird, was auch teilweise an manchen Hochschulen bereits der Fall ist. Indessen gibt es aber bis jetzt kein Lehrbuch für dieses Gebiet, und so steht der Lehrer der Anstrichtechnik vor der schwierigen Aufgabe, den Stoff für seine Vorlesungen, der in der zahlreichen Fachliteratur zerstreut ist, zusammenzustellen und diesen dann für den Unterricht zweckmäßig zu systematisieren. Gerade hier ist das Verdienst von Blom durch seine Herausgabe der „Organischen Anstriche" sehr groß. Er hat dadurch einen wertvollen Beitrag zur anstrichtechnischen Literatur geleistet. Sein Buch liefert dem Dozenten einer Hochschule eine ausgezeichnete Unterlage für seine Vorlesungen, die er nach allen Richtungen hin ausbauen kann, sowie dem wissenschaftlich interessierten Fachmann einen guten Überblick über den neuzeitlichen Stand der Anstrichtechnik zur Anknüpfung weiterer Forschungsgedanken.

Blom hat in seinem Buch die Ergebnisse, die in der Forschung auf diesem Gebiet bis 1947 erzielt wurden, zusammengetragen, so daß dieses Buch als Wegweiser wohl einige Jahre lang seine Autorität beibehalten wird. Es ist mit Angaben zahlreicher, vorzugsweise amerikanischer Literaturstellen versehen. Man kann mit Sicherheit erwarten, daß die „Organischen Anstriche" bei den Fachleuten großen Beifall finden und sie ihr Erscheinen herzlich begrüßen werden.

K. Wekua (Berlin)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Mehrotra, R. Ch. - Allahabad, **Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf Säure-Alkali Indikatoren.** (J. Indian chem. Soc. **25**, 541, 1948).

Obgleich oberflächenaktive Stoffe, wie Igepon T und Nekal BX das p_H der Lösung beeinflussen, wird die Anzeigegenauigkeit von Säure-Alkali-Indikatoren, wie Kongorot, bei der Argentometrie davon nicht berührt. Um festzustellen, worauf der Farbumschlag zurückzuführen ist, wenn die p_H-Änderung dafür nicht verantwortlich gemacht werden kann, wurde in einer mit Pufferlösung auf $p_H = 4$ eingestellten Lösung gearbeitet. Es zeigte sich auch hier, daß mit dem Überschuß eines Tropfens Silberlösung die Farbe sofort umschlägt. Die roten Anionen des Indikators werden an der Oberfläche des positiv geladenen Silberchlorids adsorbiert, die Farbe schlägt nach rot um. Bei Gegenwart überschüssiger Halogenionen ist das Silberchlorid negativ geladen und adsorbiert die blauen Kationen; die Färbung wird blau.

Die gleiche Beobachtung wurde von Berg am Indoxim gemacht. Hieraus folgt, daß darauf geachtet werden muß, daß nicht nur organische oberflächenaktive Stoffe, sondern auch anorganische, elektrisch aufgeladene Fällungen bei colorimetrischer p_H-Bestimmung nicht zugegen sind.

Orthmann (Berlin-Dahlem)

Reiss H., und Irwin B. Wilson - New York, **Der Einfluß der Oberfläche auf den Schmelzpunkt** (J. Colloid Science **3**, 551, 1948).

Für die Zunahme des Kapillardrucks mit der Oberflächenvergrößerung wird die Gleichung

$$\Delta p = \frac{\sigma}{v} \frac{\partial A}{\partial n}$$

aufgestellt, worin σ die Oberflächenspannung, v das Molvolumen der kondensierten Volumphase und $\frac{\partial A}{\partial}$ die Oberflächenzunahme pro Mol bedeutet. (Die Gleichung ist richtig, die Ableitung falsch. D. Ref.) Für das chemische Potential einer kleinen Masse gilt bei unverändertem äußeren Druck

$$d\mu = -s\,dT + \sigma \frac{\partial A}{\partial n},$$

wenn s die molare Entropie ist. Durch Gleichsetzen dieser Ausdrücke für Kristall (s) und Schmelze (l) erhalten die Verfasser für die Schmelzpunktserniedrigung durch Oberflächenvergrößerung

$$(v_l - s)(T - T_0) = \frac{\lambda_0}{T_0}(T - T_0) = \sigma_l \frac{\partial A_l}{\partial n_l} - \sigma_s \frac{\partial A_s}{\partial n_s}$$

$$= v_l \Delta p_l - v_s \Delta p_s$$

ist die normale Schmelztemperatur, λ_0 die molare Schmelzwärme. Die Anwendung dieser Gleichung auf kugelförmige Kriställchen vom Radius r ($\Delta p = 2\sigma/r$) liefert

$$T_0 - T = \frac{2 T_0}{r \cdot \lambda_0}(\sigma_s v_s - \sigma_l v_l).$$

Für Filme zwischen festen Wänden ergibt sich

$$\frac{\lambda_0}{T_0}(T - T_0) = \frac{1}{t}[v_l(\sigma_{lw} - \sigma_w) - v_s(\sigma_{sw} - \sigma_w)].$$

Darin bedeuten t die Dicke des Films, σ_{lw} die spez. freie Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Wand, σ_{sw} diejenige zwischen fester Phase und Wand. Für einen Flüssigkeitsfaden in einer Kapillaren ist statt t der doppelte Fadendurchmesser einzusetzen. Die abgeleiteten Gleichungen werden eingehend diskutiert.

Die Verfasser glauben ferner, thermodynamisch beweisen zu können, daß die Schmelze den eigenen Kristall stets vollständig benetzen muß und daß für die Grenzflächenspannung Kristall/Schmelze die Antonoffsche Regel $\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l$ gilt.

(Beweis und Resultat sind beide falsch. D. Ref.)

K. Neumann (Lauterbach)

II. Film- und Fadenforschung

Peters, L. und J. B. Speakman, **Die Bindung von Säuren an Wolle. Eine quantitative Deutung auf der Grundlage der Donnanschen Theorie des Membrangleichgewichts.** (Soc. Dyers and Colourists **65**, 63, 1949).

Voran geht eine Kritik der Theorie von Steinhardt und Harris (Bur. Stand. J. Res. **24**, 335, 1940), welche den Einfluß von Salzen nicht beschreiben kann, sowie der Theorie von Gilbert und Rideal (Proc. Roy. Soc. **182 A**, 335, 1944) welche zwar den Salzeffekt gut beschreibt, aber sonst nur beschränkt gültig ist und ebenfalls die unzulässige Annahme macht, daß die Bindung der Säureanionen an die Wolle vom einfachen Massenwirkungsgesetz dargestellt werden könne. Es wird eine konsequente Theorie auf Grundlage des Donnanschen Membrangleichgewichts entwickelt, welche im Fall völlig dissoziierter Säuren das pH_{int} der inneren Phase mittels einer einfachen Formel aus dem pH_{ext} der äußeren Phase zu berechnen gestattet, nämlich:

$$pH_{int} \approx \frac{z+1}{z} pH_{ext} + \frac{1}{z} \log\left(\frac{a}{v} + H\right) \gamma_z,$$

wo z die Zahl der Ladungen des Säureanions, H die molare Wasserstoffionenkonzentration, a der Betrag der an die Faser gebundenen Säure und v das Volumen der inneren Phase ist und γ_z definiert ist durch die Gleichung:

$$\gamma_z = \frac{\gamma_x}{\gamma_X}\left(\frac{W}{w}\right)^{r_x},$$

wobei γ_X bzw. γ_x die Aktivitätskoeffizienten des Anions, w und W die Aktivitäten des Wassers in der inneren bzw. äußeren Phase bedeuten und r_x der Quotient der Partial-Molvolumina von Anion und Wasser ist. Die Prüfung am Beispiel HCl (unter vereinfachenden Annahmen: $r_{Cl^-} = 1$, W/w = 1) führt zu einem plausiblen Wendepunkt der Titrationskurve (Säureaufnahme gegen pH_{int} aufgetragen bei pH 4,3; bei H_2SO_4 ist der entsprechende Wert 4,45. Bei Anwesenheit von Salz der gleichen Säure ergibt sich, daß das (innere) pH der Halbsättigung der Wolle mit Säure, wie zu erwarten, unabhängig von der Salzkonzentration ist. In Übereinstimmung mit der Theorie nimmt die hydrolytische Abspaltung der Aminogruppen durch HCl mit steigender Kochsalzkonzentration zu (wegen des Absinkens des inneren pH).

Sippel (Freiburg i. Br.)

Fortess, F. Summit, **Das Verhalten verschiedener organischer Flüssigkeiten gegenüber Celluloseazetat, untersucht anhand von Bestimmungen des spezifischen Gewichts (des letzteren).** (Text. Res. J. **19**, 23, 1949).

Mittels einer näher beschriebenen Pyknometermethode wird die Dichte von Celluloseazetat(seide) bestimmt, welches unter der betr. Flüssigkeit sich befindet. Sie erreicht den niedrigsten Wert (1,306 bei 20° C) mit Tetrachlorkohlenstoff, den höchsten (1,415) mit n-Heptylaldehyd. Verf. sucht mit dieser Methode festzustellen, welche Moleküle in die Faser einzudringen vermögen. Bei den Flüssigkeiten, die keinerlei Lösemittelwirkung haben (H_2O, CCl_4, C_6H_6), ist das Flottenverhältnis ohne Einfluß. Aliphatische und aromatische Derivate von Alkoholen, Äthern, Aldehyden, Ketonen, Estern, Nitrilen, nitrierten und alkylierten Aromaten ergaben mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette abnehmende Werte.

A. Sippel (Freiburg i. B.)

Dart, S. L. und L. E. Peterson-Marcus Hook-Pennsylvanien, **Ein Spannungswaagensystem für Einzelfaserprüfung.** (Text. Res. J. **19**, 89 1949).

In der Arbeit wird ein Faserprüfgerät zur Aufnahme von Dehnungs-Spannungsdiagrammen bei Einzelfasern beschrieben, in dem zur Messung der mechanischen Spannung ein elektrisches System verwendet wird, das bei geringsten Ausschlägen Kräfte mittels einer Elektronenröhrenschaltung als elektrische Spannungen zu messen gestattet. Verbunden mit einem selbstschreibenden Potentiometer, ergibt sich die Möglichkeit, Dehnungs-Spannungsdiagramme unmittelbar registrierend aufzuzeichnen. In einem Zusatzgerät wird aus der Eigenschwingung eines gegebenen Faserstückes und der Spannung, unter dem dieses steht, in sehr eleganter Weise die Masse per Längeneinheit — und damit bei bekannter Dichte — der für die Auswertung notwendige Querschnitt der Einzelfaser bestimmt. F. H. Müller (Marburg)

III. Kolloidforschung

Schmid, G. und W. Poppe-Stuttgart, **Die Frequenzunabhängigkeit des Ultraschallabbaus von Makromolekülen.** (Z. Elektrochem. **53**, 28, 1949).

Ultraschallwellen depolymerisieren bekanntlich Makromoleküle. Bei genügend langer Beschallungsdauer sind die erreichten Depolymerisationsgrade unabhängig von den anfänglichen Polymerisationsgraden. Nimmt man an, daß die Zerreißung durch mechanische Beanspruchung der Molekülketten in der Gellösung erfolgt, so sollte der Abbau unterhalb solcher Frequenzen stark absinken,

bei denen die Makromoleküle Verformungen folgen können. Die Relaxationszeiten für die Gestalt von Fadenmolekülen liegen nach Kuhnschen Versuchen bei 10^{-5} sec. Messungen der Abhängigkeit der Depolymerisation von in Benzol gelöstem Polymetacrylsäuremethylester ergaben innerhalb der Fehlergrenze von 10—15% unerwarteterweise keine Abhängigkeit. Die Versuche sollen mit niedrigeren Frequenzen fortgesetzt werden (nach Meinung des Ref. muß es also weniger auf die Eigenrelaxation der Fadenmoleküle als auf Relativbeschleunigungen von Kettenmolekülen in Lösungsmitteln ankommen).

F. H. Müller (Marburg)

Prasad, M., G. S. Hattiandi und B. K. Wagle **Ueber das Verhalten von Alkaliseifensystemen in organischen Lösungsmitteln.** (J. Colloid Sci. **2**, 467, 1947).

Nach im Royal Institute of Science in Bombay durchgeführten Versuchen wurde das Verhalten von Natriumoleat, -stearat und -palmitat in folgenden Lösungsmitteln untersucht: CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, Iso—C_3H_7OH, C_4H_9OH, Iso—C_4H_9OH, Amylalkohol, Aethylenglycol, Glycerin, C_6H_5OH, $C_6H_5CH_2OH$, Ortho- und Meta-Kresol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, $C_6H_5CHCl_2$, C_6H_5Cl, C_6H_5Br, p-Chlortoluol, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3OC_6H_5$, $C_2H_5OC_6H_5$, Essigsäureaethylester, Essigsäurebutylester, Essigsäurephenylester, C_3H_7CHO, C_6H_5CHO, Dimethylketon, Methylaethylketon, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, CS_2, C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, Iso-$C_3H_7C_6H_5$, Xylol, Mesithylen, Cymol, Pinol, Nujol. Wenn man Seife-Lösungsmittel-Systeme bis nahe an den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt, gelingt es, klare Lösungen zu erhalten. Läßt man nun abkühlen, so treten folgende Zustände oder auch nur einer derselben ein: Homogene Lösung, krystallisierte Seife im Lösungsmittel, schwaches Pseudogel, echtes (festes) Gel. Für die meisten der oben genannten Lösungsmittel werden die Temperaturen genannt, bei der jeder beobachtete Zustand eintritt; dabei wurden Seifenkonzentrationen bis zu 40 mg pro ccm Lösungsmittel verwendet. Gele wurden nur mit den Kohlenwasserstoffen, den halogenierten Kohlenwasserstoffen, den Estern, Aethern und Hydroxylverbindungen beobachtet. In den aromatischen Verbindungen ist die Gelbildung günstiger und wird stärker, je höher der Siedepunkt des Lösungsmittels liegt. Während bei niedrigen Seifenkonzentrationen eher Kristallisation eintritt, erfolgt bei mittleren Konzentrationen die Bildung von Pseudogelen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Wiley, R. H. u. G. M. Brauer-Nord-Carolina, **Refraktometrische Bestimmung der Übergangstemperaturen zweiter Ordnung an Polymeren.** (J. Polymer Sci. **3**, 647, 1948).

Nach Methoden, die in früheren Arbeiten (J. Polymer. Sci. **2**, 10, 1947, u. **3**, 455, 1948) von den Verfassern beschrieben wurden, werden Proben in Gestalt dünner Plättchen in ein Abbé-sches Refraktometer eingelegt, dessen Prismen mit einem Gemisch Azeton-Trockeneis gekühlt werden. Auf diese Art läßt sich der Verlauf der Brechungsindices für die untersuchten Acrylsäurederivate bis herab zu—75° C verfolgen. Es zeigt sich im allgemeinen ein Umwandlungspunkt durch einen steilen Verlauf im Brechungsexponenten an. Die Temperaturlage dieses Sprunges wird verglichen mit den an den gleichen Proben gemessenen „Brittle"-Punkten, die auf mechanisches Verhalten zurückgehen. Wiederum zeigt diese Transformationstemperatur einen Gang mit dem viskosimetrisch geschätzten Molekulargewicht für eine gegebene Probe derart, daß bei hohen Molekulargewichten seine Lage konstant wird. Die Methode scheint rasche Schlüsse auf das mechanische Verhalten zu gestatten, da in den meisten Fällen die Differenz zwischen Brittle-Punkt und dem Sprungpunkt des Brechungsindex innerhalb von 5° liegt.

F. H. Müller (Marburg)

Wiley, R. H. u. G. M. Brauer-Nord-Carolina, **Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisate.** (J. Polymer Sci. **3**, 704, 1948).

In dieser Arbeit wird die Untersuchung der Umwandlungstemperatur zweiter Ordnung im Brechungsindex auf 14 Butadien-Acryl-Nitril-Mischungen ausgedehnt. Es zeigt sich, daß die „Brittle"-Punkte 5—8° tiefer liegen als die optischen Umwandlungspunkte. Nach der Vulkanisation vergrößert sich die Differenz um weitere 6—13°. Aufgetragen gegen den Stickstoffgehalt der Gemische ergibt sich für die optischen Transformationspunkte mit steigendem Stickstoffgehalt ein linearer Anstieg.

F. H. Müller (Marburg)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Fischer, E.-Hechingen, **Neuere Untersuchungen über dielektrische Relaxation von polaren Flüssigkeiten und Lösungen.** (Z. Elektrochem. **53**, 16, 1949).

Untersuchungen der Dipolrelaxation in Lösungen verschiedener Molekültypen über den ganzen Konzentrationsbereich gestatten eine Einteilung in solche Flüssigkeiten, bei denen durch Assoziation der Dipolmoleküle die Relaxationszeit stark geändert wird, und in solche, bei denen sie ihren Betrag etwa behält. Im ersten Fall handelt es sich besonders um die Gruppe der Alkohole. Schwierigkeiten bei der Auswertung ergeben sich durch die Frage, in welcher Form das innere Feld berücksichtigt werden muß. Das Onsager-Kirkwoodsche Verfahren scheint zwar gegenüber dem sicher nicht anwendbaren Clausius-Mossotti-Feld klarere Verhältnisse zu geben, doch wurde nicht diskutiert, wie die physikalisch unter Umständen sinnvollere Debye-Fowlersche Theorie sich bei der Diskussion der Resultate auswirkt.

F. H. Müller (Marburg)

Schupp, R. L.-Freiburg, **Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe.** 3. Mitteilung (Z. Elektrochem. **53**, 12, 1949).

Der Verlauf der Molekularpolarisation von Phenol über den gesamten Konzentrationsbereich bei Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde durchgemessen. Schwierigkeiten bereitete die Einhaltung von genügender Wasserfreiheit von Phenol und Lösungsmittel. Man erhält den für Alkohol typischen wellenförmigen Verlauf der Polarisation.

F. H. Müller (Marburg)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Bochmann, G. und L. Fiddecke, **Beeinflussung der Ritzhärte durch adsorbierte Flüssigkeitsschichten.** (Metallforsch. **2**, 239, 1947).

Das Ritzen eines Metalls kann auf einer Zerreinerung (bei harten Metallen) oder auf einer Kaltverformung (bei duktilen Metallen) des Materials beruhen. Bei Metallen mittlerer Härte können sich beide Erscheinungen überlagern, wobei bei hohen Belastungen die Kaltverformungen überwiegen kann. Beide Vorgänge werden durch Gegenwart eines oberflächenaktiven Stoffes durch Lösen Eindringen in die vorhandenen Mikrokalten begünstigt, woraus für den Fall der Desintegrierungserleichterung eine Abnahme und im Falle der Kaltverformung eine Erhöhung der Ritzhärte mit zunehmender Oberflächenaktivität des Schmiermittels resultiert. Messungen der Ritzhärte mit dem Zeiß-Diritest bei verschiedenen Belastungen an Sb, Gußeisen mit feiner und mit grober Graphitausbildung, Al, Sn, Pb und Pb + 5% Sb mit Äthylestern gesättigter Fettsäuren (C_2 bis C_{12}) und zwar in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Fettsäuren bestätigen diese Vorstellungen. Bei Sb, Gußeisen und Al überwiegt die Dispergierung, es wird Zunahme der Ritzhärte mit zunehmender Grenzflächenaktivität auch bei hohen Belastungen gemessen. Bei Sn und Pb überwiegt die Kaltverformung. Bei hohen Belastungen doch bleibt die Ritzhärte mit zunehmender Grenzflächenaktivität des Schmiermittels unverändert, was auf Rekristallisation zurückzuführen ist. Das wird dadurch erwiesen, daß der Effekt bei der Legierung Pb + 5% Sb, die eine erhöhte Rekristallisationstemperatur besitzt, verschwindet.

Trautvetter (Troisdorf)

Jung-König, W. und G. Wassermann, **Zur Frage der Prüfung und Bewertung der mechanischen Eigenschaften von Sinterstoffen.** (Metallforsch. **2**, 244, 1947).

Am Beispiel von Sintereisen werden in Abhängigkeit von Porenvolumen bzw. Sinterpreßdruck Härteprüfungen, Prüfungen der Zugfestigkeit und Dehnung und der Schlagbiegefestigkeit durchgeführt. Es ergibt sich in allen Fällen eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Porenvolumen bzw. Preßdruck. Bei hohem Preßdruck (heißgepreßtes Material mit 0% Porenvolumen) werden die mechanischen Eigenschaften von kompaktem Werkstoff erreicht.

Die Brinellhärte läßt sich bei Sinterstoffen genauer aus der Eindringtiefe als aus der Durchmesserermittlung bestimmen. Im Zugversuch ist wegen der starken Kerbwirkung der Poren auf sorgfältige Vermeidung jeder Verkantung zu achten. Es wird kein wesentlicher Unterschied gefunden zwischen gepreßten Flachstäben und aus gepreßtem Sinterstoff herausgearbeiteten Rundstäben. Die Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit zur Prüfung von Sinterstoffen wurde bisher wenig beachtet. Es wird an eingehendem Versuchsmaterial gezeigt, daß gerade die Messung der Schlagbiegefestigkeit ein geeignetes empfindliches Prüfverfahren für Sinterstoffe darstellt.

Trautvetter (Troisdorf)

Seeliger, R.-Mosbach, **Über Rauhigkeitsmessung mit dem Elektronenmikroskop.** (Z. Metallk., **39**, 170, 1948).

Die Rauhigkeitsmessung im Elektronenmikroskop erfolgt an einem Reliefabdruck, der durch schrägbedampfen eines Oberflächenabdruckes mit Metalldampf analog dem lichtmikroskop. „Lichtschnittverfahren" hergestellt wird und Rauhigkeiten bis zu einer Genauigkeit von 50 mμ wiedergibt. Metalldampfquelle ist ein glühender Eisendraht im Hochvakuum und Schattengeber ein mit dem Eisendraht in gleicher Ebene liegender Glasfaden, dessen Abstand von dem unter einem Winkel von 45° zu bedampfenden Oberflächenabdruck (Aluminiumoxydabdruck) zur Erzielung einer genügend scharfen Schattengrenze von ca. 40 mμ 0 01 mm beträgt. Die Abbildung eines Aufdampfschnittes von geschliffenem Stahl läßt eine große Rauhigkeit von etwa 1,5 μ und eine kleine Rauhigkeit von etwa 100 mμ erkennen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Skaupy, F.-Berlin, **Metallische Leitfähigkeit und Gitterstörung.** (Die Technik **2**, 77, 1947).

Durch gewisse Einwirkungen auf das Gitter eines Metalls läßt sich eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes herbeiführen, die immer mit einer Gitterstörung einhergeht. Verf. bespricht den Einfluß der Mischkristallbildung durch Zusätze, der Kaltverformung und der Temperaturerhöhung. Für die auffallende Übereinstimmung der höchsten Werte des spezifischen Widerstandes, die von den technischen Heizdrahtlegierungen bereits bei Zimmertemperatur angenommen werden und denen die spezifischen Widerstände hochschmelzender Metalle und Metall-Legierungen bei hohen Temperaturen zustreben, wird eine Deutung gegeben, welche qualitativ den hohen spezifischen Widerstand verstehen läßt und welche auch das Gegenextrem, die Supraleitung, erfaßt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Kieffer, R.-Reutte **Über den Gefügeaufbau von Sinterhartmetallen, insbesondere von Wolframkarbid - Titankarbid - Kobalt - Legierungen.** (Metallforschung **2**, 236, 1947).

Durch ein Langzeitsinterverfahren werden die bisher nur röntgenographisch festgestellten Unterschiede im Aufbau der Karbidphase von Wolframkarbid-Titankarbid-Kobalt-Sintermetallen bei verschiedenem Mischungsverhältnis Wolframkarbid (WC) zu Titankarbid (TiC) auch mikroskopisch sichtbar gemacht. Durch Langzeitsinterung hergestellte Sinterkörper weisen im Schliffbild gegenüber den normal gesinterten Hartmetallen eine bis zu 50 fache Korngröße auf, wodurch der Unterschied in der Form der Karbidmischkristalle einer Lösung von TiC in WC (α-Mischkristalle) gegenüber denen einer Lösung von WC in TiC (β-Mischkristalle) deutlich sichtbar wird. Außerdem gelingt es durch ein besonderes Ätzverfahren die β-Mischkristalle anzufärben. Demzufolge läßt sich jetzt auch ein Gemenge von α- und β-Mischkristallen, wie es aufgrund des röntgenographischen Befundes bei bestimmten Hartmetalllegierungen vorliegt, nach Grobkornbildung und Ätzung mikroskopisch im Schliffbild erkennen, was bei normaler Sinterung nicht möglich ist, da hierbei die Karbidphase stets homogen erscheint.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Geuer, G., **Nephelometrische Schwefelbestimmungen in Eisen und Stahl.** (Schweiz. Arch. **14**, 275, 1948).

Bei Reaktion der schwefligen Säure mit Bleiazetat, während Natriumazetat als Puffer zugesetzt wird, ergibt sich eine milchig weiße Trübung, die von der Konzentration, aber auch von dem p_H-Wert der Lösung abhängt. Es wird gezeigt, daß bei genauer Einhaltung des p_H-Wertes immer der gleiche Dispersitätsgrad erreicht wird.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Fenner, E. und L. Koch, **Der Schutz des Eisens durch thermisch erzeugte oxydische Bedeckungsschichten (Thermooxydverfahren).** (Arch. Metallk. **2**, 53—56, 1948).

Es wird ein Verfahren beschrieben, das auf thermischer Oxydation (Verzunderung) beruht, mit dem man einen guten Oberflächenschutz gegen Korrosion bei Eisen und Stahl, insbesondere bei Gußeisen, erzielen kann. Das Werkstück, das gegebenenfalls nach den bekannten Entrostungs- und Entzunderungsverfahren gereinigt wird, wird in einem Spezialtauchbad behandelt, in welchem auf dem Eisen eine Deckschicht von einer Dicke und Dichte erzeugt wird, die für das Wachstum der Oxydschichten und deren Haftvermögen besonders günstig ist. Nach der Trocknung wird das Werkstück bei rund 750° etwa 1 Std. oxydierend geglüht. Die gebildete Zunderschicht sieht blaugrau bis schwarz aus, haftet gut und ist fehlerfrei. Über die Natur des Tauchbades wird nichts ausgesagt, es soll aber keine schwer beschaffbaren Materialien enthalten.

E. Gruner (Clausthal)

Wickert, K. und H. Pilz, **Die Lokalelementwirkung bei der Eisenauflösung in Salzsäure.** (Arch. Metallk. **2**, 207—216, 1948).

Die Arbeit bringt Versuchsergebnisse über den Mechanismus der Auflösung von Weicheisen in 1 n Salzsäure bei Raumtemperatur. Für die Lösungsgeschwindigkeit ist die Oberflächenbeschaffenheit des Bleches von ausschlaggebender Bedeutung; sie ist besonders hoch in den ersten Sekunden der Einwirkung, um später rasch abzusinken und von etwa der 200. Sekunde an konstant zu bleiben. Verminderung der „aktiven Stellen" mit hohem Energiegehalt, wie dies auch durch Vorbeizung erreicht werden kann, werden als Gründe dafür angesehen. Die Wirkung von Oxydhäuten tritt demgegenüber zurück. Weitere Versuche betreffen den Einfluß der Oberflächenbehandlung, wie Schleifen, Altern, Lagern usw. Besondere Daten werden für Armco-Eisen gegeben. Der Vergleich des Verhaltens beider Eisensorten zu HCl ergibt, daß die Alterung der Oberfläche um so größer ist, je stärker aktiv sie ist. In diesem Maße nimmt auch ihre Lösungsgeschwindigkeit ab. Versuche mit einem Lokalelement-Modell zur Beurteilung der Lokalelementwirkung ergaben, daß diese bei der Auflösung des Eisens in 1n HCl bei kurzer Verweilzeit nur von untergeordneter Bedeutung ist.

E. Gruner (Clausthal)

Korrosion durch Wasser, Wasserbehandlung. (Archiv Metallkunde **1**, Nr. 11/12, 1947).

Eine Reihe von Arbeiten über Korrosion durch Wasser und über die Behandlung von technischen Gebrauchswässern sind in diesem Heft vereinigt. Die Autoren sind: F. Tödt, L. W. Haase, G. Seelmeyer, W. M. Müller, K. Wickert, H. E. Koyemann. Neben einer sehr eingehenden Besprechung der chemischen Untersuchungsmethoden von Kesselspeisewasser (Wickert) werden die chemischen Aufbereitungsmethoden (Wickert, Seelmeyer) abgehandelt, darunter auch die Kolloidverfahren zur Verhinderung von Koagulation und von Steinbildungen, zur Stabilisierung feinteiliger Ausscheidungen und zur Bildung von Schutzschichten bzw. zur Adsorption von Sauerstoff (Seelmeyer). Viele organische Substanzen, wie Tannin, Gelatine, Gummi, Pflanzenschleime, Dextrin, aber auch kolloider Graphit, werden hauptsächlich als Kesselsteinverhütungsmittel verwendet, weil sie das Kristallwachstum von $CaCO_3$ verhindern, z. T. adsorbieren sie auch Sauerstoff. Eine Tabelle bringt Angaben über die anzuwendenden Mengen. Für solche Zusätze haben sich Dosiereinrichtungen (Koyemann) für Chemikalienzufuhr vor allem dort bewährt, wo es weniger auf die Zufuhr großer Mengen als auf deren genaue Abmessung ankommt. Die Dosiermaschinen sind nach dem Prinzip der Kolbenpumpen konstruiert und werden für saure und für alkalische Zusätze gebaut, und auch verflüssigte Gase lassen sich anderen Medien zumischen. Versuche über die elektrische Wasseraufbereitung (Seelmeyer) erweisen, daß es möglich ist, die Aufbereitung bereits im Wasserwerk vorzunehmen. Die stärkste steinverhütende Wirkung wurde durch kombinierte Einwirkung elektromagnetischer Kraftfelder und ultrakurzer elektromagnetischer Wellen mit Frequenzen von der Größenordnung $3 \cdot 10^7$ bis $3 \cdot 10$ kHz erzielt, wobei bemerkenswert ist, daß die Härtebildner in den behandelten Wasserproben schlammartig ausfallen und daß behandelte Wässer stärker getrübt bleiben als unbehandelte. Weiter werden Korrosionserfahrungen an Leitungs- und Kessel-Stahlrohren, insbesondere deren Korrosionsbrüchen (Müller) bzw. von in die Erde verlegten Rohrleitungen (Haase) mitgeteilt. Für die letzteren gilt, daß Metalle durch nahezu sämtliche Bodenarten mehr oder weniger schnell angegriffen werden, wobei die unterschiedliche Wirkung der Bodenarten verschwindet, wenn man weniger den Chemismus, als vielmehr die physikalischen Vorgänge betrachtet. Die nichtmetallischen Werkstoffe verdienen deshalb in dieser Sinne die größte Beachtung. Bekanntlich ist der Sauerstoff in Gemeinschaft mit dem Wasser dasjenige Agens, das bei der Korrosion der Metalle die Hauptrolle spielt, weil der im Wasser gelöste Sauerstoff die Bildung von Lokalelementen Metall-Oxyd ermöglicht und weil er den in diesen Elementen an der Kathode gebildeten Wasserstoff zu Wasser oxydiert und so den Korrosionsverlauf in Gang bringt. Es werden neue Verfahren zur Bestimmung des im Wasser gelösten Luftsauerstoffes mitgeteilt (Tödt), die darauf beruhen, daß die zwischen geeigneten Metallpaaren fließenden Stromstärken in erster Linie von dem an die edlere Kathode diffundierenden Sauerstoff abhängig sind, und die daher ein Maß für den gelösten Sauerstoff darstellen. Ähnliche Strommessungen dienen auch für die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit und zur Beurteilung korrosionsverhütender Deckschichten.

E. Gruner (Clausthal)

Nachtigall, F., **Stand der Oberflächenschutzbehandlung der Leichtmetall-Legierungen.** (Arch. Metallk. **2**, 194—197 1948).

Verf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen technischen Verfahren des Oberflächenschutzes für Leichtmetalle und Leichtmetall-Legierungen. Sie laufen beim Aluminium alle auf die Erzeugung einer mehr oder weniger reinen Oxydschicht hinaus. Für Schutzschichten auf Magnesium ist eine Oxydschicht dagegen unbrauchbar, weil das MgO bereits durch die Feuchtigkeit und die Kohlensäure der Luft verändert wird. Vor allem Chromat- und Phosphat-Überzüge sind hier die wichtigsten und gebräuchlichsten Schutzschichten.

E. Gruner (Clausthal)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Elöd, E. und H. Fröhlich-Badenweiler, **influß der Feinstruktur von Zellulosehydratfasern uf ihre Eigenschaften.** (Textil-Rundschau **4**, 117, 949).

Hydratzellulosefasern werden schichtweise azeliert, die azetylierte Schicht weggelöst und die ichte des Faserrestes gemessen (Schwebemethode, ischung von Benzol und Tetra als Flüssigkeit). üllerbadfasern besitzen einen dichteren Mantel (d = 1,56—1,58), während Fasern vom Lanusatyp bezüglich Dichte homogen sind.

A. Sippel (Freiburg i. B.)

Ulman, M.-Potsdam, **Die Arbeiten auf dem iebiete der Holzchemie in der UDSSR.** (Holzforsch. , 25—31, 1948).

Die Holzchemie ist in der UDSSR erst seit den 0er Jahren systematisch erforscht worden. Der erfasser gibt eine gute Übersicht über die in den etzten Jahren erschienenen Arbeiten auf dem Geiet der trockenen Destillation des Holzes, der ewinnung von synthetischem Campher aus Terentin und der Hydrolyse von Holz und anderen flanzlichen Produkten. Erwähnenswert sind davon folgende Arbeiten: die Bildung und Reinigung ler bei der thermischen Spaltung des Holzes anallenden Säuren (insbesondere Essigsäure), Pheole, Alkohole und Teere; die Isolierung von terinen aus der „Sulfatseife"; die Erzeugung on Äthanol und Eiweißhefen aus Holz- und Torfydrolysaten. 64 Literaturzitate.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Wenzel, H.-Berlin, **Neue schwedische Holzorschungsinstitute.** (Holzforsch. **3**, 31—32, 1948).

In der Nachkriegszeit sind in Schweden zwei eue Holzforschungsinstitute gebaut worden: Das venska Träforskningsinstitutet, Stockholm und as Svenska Celluloselagets Forskningsinstitut, undvall. Beide Institute sind vorbildlich ausgetattet und besitzen neben vielen Forschungslaboatorien auch zahlreiche technische Versuchsanlagen. Das schwedische Holzforschungsinstitut in tockholm wird z. T. vom Staat, z. T. von der Industrie inanziert und umfaßt 3 Abteilungen: die holztechnische, die holzchemische und die papiertechnische Abteilung. Daneben bestehen noch die besonderen Einrichtungen der Technischen Hochschule (Zellulose- und Papiertechnik) und einige Laboratorien, die eng mit der Industrie zusammenarbeiten (das Celuloseindustriens Centrallaboratoriat, das Grafiska Forskning Laboratoriet und die Pappersbrukens-, Wallboard och Trämassa-Industries Centrallaboratorier). Prof. Dr. E. Hägglund leitet die holzchemische Abteilung, die wiederum in einzelne Sektionen aufgeteilt ist, und daneben das Celluloseindustriens Centrallaboratoriet. Die Gesamtleitung liegt in den Händen eines Gremiums, das sich aus den Abteilungsleitern und dem Verwaltungsdirektor des Holzforschungsinstitutes zusammensetzt. In dem Bericht werden die einzelnen Arbeitsgebiete und die dazu notwendigen Versuchsanlagen beschrieben, u. a. eine Kunstseiden-Versuchsanlage und eine Papiermaschine mit einer Arbeitsbreite von 1 m, mit der sich Papiere von 10 g/m² an und Pappen bis zu 300 g/m² herstellen lassen. Das Sundsvaller Forschungsinstitut ist ein Centrallaboratorium der Svenska Cellulosa A. B. Es wird geleitet von Dr. H. Tydén und umfaßt ebenfalls mehrere Abteilungen (organische Chemie, Zellulosechemie, Zelluloseveredlung, Bleichereifragen, Viskoseforschung, Papierchemie, Papiertechnik, chemische Holzverarbeitung u. a.). Auch dieses Institut besitzt halbtechnische Anlagen, besonders für die Zellstofferzeugung und für die Herstellung von Preßmassen aus Holzabfällen.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Lüdtke, M., **Der Wasser- und Dampfaufschluß von Bastfaserpflanzen.** (Melliands Textilber. **29**, 199, 1948).

Anhand einer Literaturübersicht werden die einzelnen Verfahren zum Wasser- und Dampfaufschluß von Bastfaserpflanzen besprochen und deren Schwierigkeiten aufgezeigt. Diese lassen sich in einigen neueren Verfahren zum großen Teil beheben. Zum Aufschluß von Stroh- bzw. der Gesamtpflanzenmasse, werden relativ hohe Wasser- und Dampfmengen benötigt. Statt dessen werden diese Rohstoffe neuerdings in besonderen Entholzungsmaschinen erst mechanisch vorbehandelt und dann aufgeschlossen. Dadurch wird der Kocherraum besser ausgenutzt. Der durch die entstehenden Säuren bedingte schnelle Verschleiß der Kocher läßt sich durch Verwendung säurefester Stahle oder durch Neutralisieren der Säuren mit Dolomit herabsetzen. Zu empfehlen sind Druckkocher mit Umwälzpumpen. (Angaben für eine richtige Wahl von Druck und Kochzeit, die äußerst wichtig ist, werden gemacht). Der Wasseraufschluß führt bei Flachs nicht zu einer flockigen (kottonisierten) Faser, da die Mittellamellensubstanz dabei nicht angegriffen wird. Es fällt eine lange Faser an, die im allgemeinen gröber und fester ist als die entsprechende Röstfaser und sich zur Herstellung von groben Geweben eignet. Der Wasseraufschluß ist auch auf andere Faserpflanzen anwendbar.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Cameron, W. G. und T. H. Morton, **Permanente Imprägnierungen von Viskose-Kunstseiden durch Einbau von Brückenbindungen.** (J. Soc. Dyers Colourists **64**, 329, 1948).

Die molekulare Struktur der Viskosefasern wird eingehend erläutert. Die amorphen Bezirke, die etwa 50—70% der Viskosefasern ausmachen sollen, können im Gegensatz zum kristallinen Bereich Wasser, Farbstoffe und andere Reagenzien aufnehmen, wodurch die Faser quillt. Diese eintretenden Verbindungen können u. U. zu einer Verknüpfung benachbarter Zelluloseketten führen. Derartige cross-bonds bilden sich beim Behandeln der Viskosefaser mit Formalin, Glyoxal, Borax, Diäthylen-Diharnstoffen (aus Äthylenimin und Diisocyanaten), Azeton-Formalin und mit Melamin- und Harnstoffharzen. Die chemische Struktur der Brückenglieder und ihre Beständigkeit beim Waschen, Nitrieren und Behandeln mit Alkalien und Säuren werden beschrieben. Obgleich meistens der größte Teil des Imprägnierungsmittels zwischen den Zellulosemolekülen im amorphen Bereich abgelagert wird und nur ein kleiner Teil zur Ausbildung von Querverbindungen kommt, werden dadurch die Fasereigenschaften schon beträchtlich geändert. So sinkt der Quellwert der imprägnierten Faser in Wasser bei 1 Brückenbindung auf 40—100 Glukosereste auf etwa 35 bis 50%. Bei Anwendung von Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten gelingt es, die Elastizität der Kunstfaser und dadurch ihre Knitterfestigkeit zu erhöhen. Ein derartiger technischer

Imprägnierungs-Prozeß mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Harz wird beschrieben.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Winkler, W., **Über die Haltbarkeit und Filtrierbarkeit von Spinnlösungen aus Labkasein.** (Kunsts. u. Zellw. **26**, 66, 1948).

Kasein, ein Phosphorproteid, das in der Milch als lösliches Kalziumsalz vorliegt, kann daraus durch Schwefelsäure oder durch ein Labferment gefällt werden. Das so erhaltene Labkasein eignet sich weniger gut zum Verspinnen als das Säurekasein, auch Textilkasein genannt. Der Verfasser führt dies auf den hohen Aschegehalt (P, Ca) des Labkaseins zurück, der die Instabilität der Spinnlösungen bedingt. Zum Verspinnen wird das Kasein mittels Natronlauge in eine ca. 16%ige wässrige Lösung gebracht, die anschließend noch mehrere Stunden stehen bleibt (Reifen). Während dieses Reifeprozesses spielen sich nach Ansicht des Verfassers im wesentlichen physikalische Vorgänge ab, wie Quellung, Hydratation und Entknäuelung des Kaseinsphäroids zu den für das Spinnen notwendigen, gestreckteren Partikelchen. Beim Labkasein begünstigen die anorganischen Gruppen aus Kalzium und Phosphorsäure die Quellung und Hydration. Darauf ist die Instabilität der Labkaseinlösungen, die in dem starken Viskositätsanstieg während des Reifens zum Ausdruck kommt, zurückzuführen. Andererseits wirken diese polaren Gruppen der erwünschten Auflokkerung des Kaseinmoleküls entgegen. Eine Entfernung dieser anorganischen Bestandteile muß daher entscheidend die Eigenschaften des Labkaseins verbessern. Der Verfasser erreichte das, indem er das ausgefällte Labkasein mit verdünnter, wenigstens 1%iger Salzsäure wäscht, oder indem er, um die Ausbeute nicht zu beeinträchtigen, der Löseflüssigkeit bestimmte Chemikalien zusetzt. Als besonders günstig erwies sich hierfür ein Gemisch aus Natriumsulfid und Oxalsäure. Die Viskosität derartiger Spinnlösungen ändert sich während des Reifens kaum noch. Die Löslichkeit ist verbessert, wie Filtrationsbestimmungen ergeben. Eine Apparatur zur Ermittlung derartiger Filterwerte, die ein relatives Maß für die Löslichkeit von Kaseinen darstellen, wurde beschrieben.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Herrent, P. und G. Inoff-Tubize, **Potentiometrische Titration von Viskose. II.** (J. Polymer. Sci. **3**, 834, 1948).

Aus einer potentiometrischen Titration der Viskose mit 0,1 norm. $AgNO_3$ geht hervor, daß sich die verschiedenen Schwefelverbindungen der Viskose in der „Ortho"-Form befinden. Es wird eine neue Theorie der Reifung der Viskose entwickelt. In ihrem Verlauf wird das Orthoxanthat allmählich von Monothiokarbonat und schließlich von Orthokarbonat abgelöst, also der Schwefel des Orthoxanthats sukzessiv durch Sauerstoff ersetzt.

A. Sippel (Freiburg i. B.)

Launer, H. F. und W. K. Wilson-Washington, **Die Photochemie von Zellulose. Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff in den Gebieten des langwelligen und kurzwelligen Ultraviolett.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 958, 1949).

Bei Bestrahlung von Zellulosefolien mit ausschließlich kurzwelligem UV-Licht (2540 Å) erhalten Vff. grundsätzlich neue Ergebnisse: Der Abbau der Zellulose (gemessen an der Abnahme der spez. Viskosität in Cuoxam-Lösung und des Gehaltes an Alphazellulose) nimmt zu mit abnehmendem Wassergehalt (Wassergehalte < 5% bezogen auf Zellulose) und ist nahezu unabhängig von der Sauerstoffkonzentration. Diese geringen Wassermengen dürften eine gewisse Vernetzung der Makromoleküle (an den Hydroxylgruppen der Kohlenstoffatome 2 und 3 des Glukoserings) bewirken und deren Spaltbarkeit verändern. Die Energie eines kurzwelligen Photons (112 Kcal) reicht allein aus um die -C-C- oder -O-C-Bindung mit einer Dissoziationsenergie von 80 Kcal zu trennen. Allerdings findet nur eines von etwa 1000 derartigen Photonen die Gelegenheit zur Spaltung eines Makromoleküls. Dagegen muß bei Anwendung nur langwelligen UV-Lichts (3850—3880 Å) das Energiedefizit durch eine exotherme Oxydationsreaktion gedeckt werden und der Einfluß von Feuchtigkeit und Sauerstoffkonzentration ist völlig anders: Zunahme des Zelluloseabbaus mit steigendem Gehalt an Sauerstoff und Wasserdampf.

Sippel (Freiburg i. Br.)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben

Lindner, K., **Waschgrundstoff I-Oberflächenaktivität und Waschwirkung.** (Melliands-Textilber. **29**, 203, 1948).

Von einem Waschmittel wird gefordert, daß es eine genügend hohe Grenzflächenaktivität und ein ausreichendes Schmutztragevermögen besitzt. In der vorliegenden Arbeit wird die Grenzflächenaktivität von 27 Waschgrundstoffen bestimmt. Dazu wurden die Oberflächenspannung und die Grenzflächenspannung von verdünnten wässrigen Lösungen dieser Substanzen gemessen, und die erhaltenen Werte als Funktion der Konzentration an Waschgrundstoff graphisch wiedergegeben. In allen Fällen erhält man Kurven, die den Charakter von gleichseitigen Hyperbeln zeigen. Eine Substanz erweist sich zur Herstellung eines Waschmittels dann als genügend oberflächen- oder grenzflächenaktiv, wenn sie schon in geringen Konzentrationen — bis etwa 2 g/Liter — die Oberflächenspannung des Wassers entscheidend herabsetzt. Diese Folgerung steht mit den Ergebnissen von Adam und Kling in Übereinstimmung. Die untersuchten Fettalkoholsulfonate, Fettsäurekondensate, Polyglykolätherderivate und die meisten Eiweißspaltprodukte zeigten eine ausreichende Oberflächenaktivität, während einige Ligninprodukte, Polyosen und Aminosäuren darin wesentlich schlechter waren.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Moorjani, M. N. und C. S. Narwani, **Der Einfluß von Wärme auf die chemische Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften von Gummiarabikum.** (J. Indian chem. Soc. **25**, 503, 1948).

Gummiarabikum, das nach einem trockenen Erhitzen auf 170° in Wasser gebracht wird, quillt zwar beträchtlich auf, bildet aber ein unlösliches, nicht klebriges Gel. Auch ändert sich die chemische Zusammensetzung nicht durch die Wärmebehandlung. Die Unlöslichkeit des Gummis kann man dadurch erklären, daß es bei dieser Temperatur vollkommen entwässert wird und infolgedessen die die Mizellen umgebenden wässrigen Schutzhüllen entfernt werden. Die Viskosität der Gummilösungen nimmt zu, je mehr es vorher (von 100—160° C) erwärmt worden war. Die Vis-

ositätszunahme erklärt sich durch die Zunahme es innermizellaren Wassers, so daß die Lösung n Lösungsmittel verarmt. Auch bindet sich das Wasser außen an die Mizellen, was den Effekt och verstärkt.

Ebenfalls mehr NaOH ist zur Neutralisation otwendig, wenn das Gummi vorher erhitzt wor- en war, je nach dem Grad der Vorwärmung. Dieser Effekt wird potentiometrisch verfolgt. Gum- niarabikum liegt meist als Ca-Salz vor. Durch Zu- ügung nach Natrium-Ionen tritt eine Umsetzung in, das entstehende Na-arabat ist stärker dissozi- ert Demgemäß wird auch mehr Alkali verbraucht.

Orthmann (Berlin-Dahlem)

Kling, W. und H. Hoppe-Düsseldorf, **Zur Kenntnis des Waschvorgangs. VI. Versuch einer Berechnung der Wascharbeit.** (Meliand Textilber. 30, 23, 1949).

Der Waschvorgang (Entfernung von öligen Anschmutzungen) wird als eine Verdrängung des Oles durch die Waschmittellösung aufgefaßt. Bedeckt das Öl ursprünglich den zu waschenden Körper in dünnster Schicht mit dem Kontaktwinkel 0°, so wird das Ende des Waschvorgangs durch einen Winkel von 180° (Kugelform des Oles) dargestellt. Die Wascharbeit ist also die Tropfenbildungsarbeit; sie ist gleich der Änderung der gesamten Oberflächenenergie und bestimmt durch die Differenz der Benetzungsspannungen und durch die Grenzflächenspannung zwischen den beiden flüssigen Phasen. Der von der Grenzflächenspannung herrührende Anteil der Wascharbeit kehrt, da der Cosinus des Winkels in die Rechnung eingeht, schließlich sein Vorzeichen um; während des größten Teiles des Kontraktionsvorganges wirkt jedoch eine hohe Grenzflächenspannung fördernd. Es wird auch ein graphischer Weg zur Ermittlung der Wascharbeit angegeben. Ist die zu reinigende Oberfläche sehr groß gegenüber dem Ölvolumen, so nimmt die komplizierte allgemeine Formel für die Wascharbeit die einfache Form an:

$$-Aw \approx F(\Delta j + \sigma_{AB})$$

wo Aw die Wascharbeit, F die zu reinigende Oberfläche, Δj die Differenz der Benetzungsspannungen und σ_{AB} die Grenzflächenspannung der beiden Flüssigkeiten ist.

A. Sippel (Freiburg i. B.)

Zorn, H.-Chur, **Die Polymerisation des Äthylens zu Schmierölen.** (Angew. Chem. A, **60,** 185 bis 192, 1948).

Nach einem geschichtlichen Überblick über die Polymerisation von Äthylen zu Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffölen wird über eigene, gemeinsam mit G. Hofmann und W. Haag in den Jahren 1934—1936 im Werk Oppau der I. G.-Farbenindustrie AG. durchgeführte Versuche zur Herstellung von hochwertigen Schmierölen durch Polymerisation von Äthylen berichtet.

Bei der Druckpolymerisation von Äthylen in Gegenwart von Lösungsmitteln und Aluminiumchlorid als Katalysator wurden unter Verwendung eines 5-Lt-Rührautoklaven der Einfluß der Verunreinigungen des Äthylens und des Katalysators bzw. der Einfluß von Verdünnungsgasen auf die Art und Menge der Polymerisate untersucht. Hochwertige Polymerisationsprodukte werden mit reinstem Äthylen und reinstem Aluminiumchlorid erhalten. Die Anwesenheit von Verdünnungsgasen bedingt eine Verschlechterung der Polymerisationsprodukte sowohl in qualitativer als auch quantitativer Hinsicht. Als bester Werkstoff für den Reaktionsbehälter hat sich V_2A-Stahl erwiesen. Je mehr Lösungsmittel vorgelegt wird, um so geringer wird die Viskosität und um so schlechter der Wert für den Viskositätsindex. Von den untersuchten Lösungsmitteln gibt Isodecan Schmieröle mit höherer Viskosität und höheren Werten für den Viskositätsindex.

Bei der Übertragung dieser Reaktion in größerem Maßstab (45-Lt-Autoklav) beeinflußten die Art der Rührung, die Art des Rührers und die Art der Einführung des Äthylens den Polymerisationsverlauf. Der Verlauf der Polymerisation in dieser größeren Versuchsanlage wird eingehend beschrieben. Dabei ergibt sich, daß von allen Reaktionsbedingungen neben der Reinheit des Äthylens die Maximal-Temperatur die wichtigste ist. Diese entscheidet die Eigenschaften des Katalysators, der nicht das reine Aluminiumchlorid sondern eine bei der Maximal-Temperatur gebildete Aluminiumchlorid - Kohlenwasserstoff-Komplexverbindung ist.

Auf Grund der beim Arbeiten mit dem 45-Lt-Autoklaven gewonnenen Erkenntnisse wird die technische Durchführung der Darstellung von hochwertigen Schmierölen besprochen und ein Arbeitsschema einer halbtechnischen 700-Jato-Anlage mitgeteilt. Später wurde diese Anlage auf eine Produktion von 3000 bzw. 10000 Jaton erweitert. Größere, an mehreren Stellen errichtete Anlagen konnten nicht mehr in Betrieb genommen werden.

Kainer (Reicholzheim)

Luther, H. und E. Lell-Braunschweig, **Anwendbarkeit der Raman-Analyse auf die Mineralöluntersuchung.** (Angew. Chem. **61,** 63, 1949).

Verf. gibt einen Einblick in die Leistungsfähigkeit und in die Grenzen der Raman-Analyse bei Mineralöluntersuchungen, die sich bereits auf eine sehr große Anzahl von Ölen erstrecken, ausgehend von den Kogasinsyntheseölen bis zu den Steinkohlen-Teerölen und den Ölschiefer-Schwerteerölen. In einer großen Tabelle sind charakteristische Spektren verschiedener Kohlenwasserstoffklassen zusammengetragen. Die analytische Behandlung der Mineralöle stellt sich auch in bezug auf den Raman-Effekt als erheblich problematischer heraus als die Analyse der Benzinfraktionen. Dennoch können aus der Raman-Spektroskopie in der Mineralölanalyse in günstigen Fällen neben qualitativen schon halbquantitative Aussagen gemacht werden, die teilweise wesentlich über das hinausgehen, was bisher andere Methoden leisteten.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Weise, H., **Lacktrocknung mit infraroten Strahlen.** (Metalloberfläche **2,** 112/113, 1948).

Wärmestrahlen von über 20000 Å werden von der Lackschicht durchgelassen und erst von dem darunter liegenden Metall absorbiert. Es wird also nicht der Lack selbst, sondern der Gegenstand erwärmt. Diese Bedingungen werden von Kohlefaden- und Wolframfadenlampen erfüllt, die zu Reflektorbatterien von entsprechender Größe vereinigt sind. Die Verfahrenstechnik wird beschrieben, und vergleichende Angaben mit der Trocknung im Trockenofen werden gemacht.

E. Gruner (Clausthal)

Döring, E., **Die chemisch-physikalische Aufarbeitung und Wiederverwendung gebrauchter Emulsionsschmierstoffe.** (Erdöl und Kohle, **1**, 285, 1948).

Das Verfahren des Verf. zur Rückgewinnung des Öls aus Abstreifprodukten von Emulsionsschmierstoffen DRP 752584 beruht auf einer Spaltung der Wasser-in-Öl-Emulsionen in die beiden Phasen mit Hilfe von wasserlöslichen oberflächenaktiven Substanzen und Elektrolyten (Alkalien). Die spaltende Wirkung setzt erst bei etwa 100° in der Schaumphase ein, denn das zugesetzte wasserlösliche Netzmittel, welches durch seine Eigenschaft, eine Öl-in-Wasser-Emulsion zu stabilisieren, die Wirkung des öllöslichen Emulgators des Schmiermittels aufhebt, erhält erst Zugang zur wäßrigen Phase, wenn der die Wassertröpfchen umgebende Ölfilm beim Schäumen aufreißt. Ein besonderer Vorzug des Verfahrens liegt darin, daß der ursprüngliche Emulgator nicht verloren geht, und das abgezogene Öl somit ohne Emulgatorzusatz wieder emulgiert werden kann.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Krenkler, K. und R. Wagner, **Über die Struktur der bituminösen Stoffe.** (Erdöl und Kohle, **1**, 280, 1948).

Es wird die Struktur der Bitumina auf der Grundlage einer durch Molekülgröße und -art bestimmten differenzierten Molekülassoziation erörtert. Demnach bestehen die Strukturelemente von Bitumen im festen Zustand aus Mizellen, die nicht als gegen das Medium (= die niedrigmolekularen öligen Anteile mit geringem Assoziationsvermögen) abgegrenzte Molekülkomplexe existieren, sondern in einem allmählichen Übergang einen Teil dieses Mediums in einer Art Schwarmbildung miteinschließen. Ihre Größe ist schwankend und abhängig von der Beweglichkeit der Moleküle (Temperatur): Den Kern der Mizellen bilden die höchstmolekularen paraffinischen Bestandteile. Geht man in der Betrachtung von heißem flüßigem Bitumen aus (quasi molekulardisperser Zustand), dann lagern sich an diese Mizellkerne beim Abkühlen, also bei Abnahme der thermischen Beweglichkeit, kleinere Moleküle an, und zwar entsprechend der Größe ihrer Assoziationsaffinität. An diese Assoziate lagern sich beim fortgesetzten Abkühlen weitere Moleküle mit geringerem Assoziationsvermögen an, usw. Der Vorgang wird verglichen mit einer Adsorption, bei der die adsorbierten Moleküle ebenfalls wieder als Sorbens für Moleküle mit geringeren Assoziationskräften auftreten (isotherm reversible Sekundäradsorption). Danach bestehen die Mizellen im festen Bitumen aus einem mit starken Assoziationskräften zusammengehaltenen Zentrum, dem sich nach außen kontinuierlich Zonen abnehmender Assoziationsaffinität bis zum allmählichen Übergang zum Medium anschließen. Mit Hilfe dieser Vorstellungen werden die Vorgänge und Erscheinungen beim Lösen und Fällen von Bitumina mit organischen Lösungsmitteln und beim Mischen mit Teerprodukten gedeutet.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Kindscher, E., **Neue Erkenntnisse über Reibung, Schmierung und Verschleiß.** (Die Technik **2**, 72, 1948).

Verschleiß kann zustande kommen 1. durch gegenseitige Absättigung der Oberflächenrestkräfte zweier Gleitflächen und Herausreißen von Teilchen bei Bewegen derselben gegeneinander, 2. durch chem. Einwirkung adsorbierter Gase (O_2 und N_2) unter Bildung von Oxyden und Nitriden (Versprödung und Zerbröckelung der Oberflächen), 3. durch derart starke Adsorption von Schmiermittel, daß die Zerreißfestigkeit des Schmiermittelfilms u. U. größer ist als die des Metalls, wodurch senkrecht zur Gleitfläche erfolgende Bewegungen (Schwingungen) Herausreißen von Metallteilchen hervorrufen können. Auch oberflächliche Überhitzungen (Temperaturblitze) können Verschleißvorgänge begünstigen. Beim Schmieren einer Gleitfläche erfolgt Adsorption von Schmiermittel, dessen unmittelbar an das Metall grenzende Schicht (Epilamen) unter dem Einfluß der Adsorptionskräfte Verlust seiner hydrodynamischen Eigenschaften aufweist. Diese kommen erst mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche und Entfernung aus dem Wirkungsbereich der Oberflächenrestkräfte zur Auswirkung. Man unterscheidet 1. Grenzschmierung: Zwischen den Gleitflächen nur so wenig Schmiermittel, daß lediglich Epilamenschicht ausgebildet wird; Reibwirkung unabhängig vom Viskositätsverhalten des Schmiermittels, 2. Vollschmierung: Zwischen den Epilamenschichten befindet sich noch frei bewegliches Öl; Schmierwirkung wird durch das Viskositätsverhalten des Schmiermittels bestimmt. Infolge der Bearbeitungsrauhigkeit der Metallflächen bestehen praktisch fast immer beide Schmierarten nebeneinander (Misch- oder Teilschmierung). Bezüglich der Schmiereignung ist Adsorptionsaffinität zum Metall (Polarisierbarkeit, Dipolmoment, Vorhandensein von Molekülassoziationen) und das Viskositätsverhalten von wesentlicher Bedeutung.

W. Trautvetter (Troisdorf)

l) Brauerei und Gärung

Sandegren, E.-Stockholm, **Die Bedeutung der Proteine beim Brauen.** (Congress of the Continental Brewery Centre, Scheveningen). Proceedings Discussions **1947**, 28).

Nach einleitenden Ausführungen über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete der Gerstenproteine berichtet der Verfasser zunächst von Studien des schwedischen Forscherkreises über die Globulinfraktion der Gerste. Durch eine systematische Fraktionierung des Gerstenglobulins mit Hilfe steigender Ammonsulfatkonzentrationen gelang eine Aufteilung des Gerstenglobulins in 4 Komponenten, deren wesentliche Konstanten folgende sind:

Komponente	Molekulargewicht	Isoelektr. Punkt
α	20000	5,00
β	ca. 100000	4,90
γ	166000	5,70
δ	ca. 300000	—

Im Gegensatz zum Globulin (Edestin) sind das Hordein und Albumin monodispers, das erstere hat ein Mol. Gew. von 27500, das letztere ein solches von 35000. Die einzelnen Globulinkomponenten scheinen mengenmäßig mit dem Gerstenjahrgang zu wechseln, auch sind sie in verschiedener Weise im Korn lokalisiert, so findet sich die γ-Komponente im Embryo, die α- und β-Komponente höchstwahrscheinlich in der Aleuronschicht.

Während des Mälzens wird die γ-Komponente teilweise durch proteolytische Enzyme abgebaut, die β-Komponente bleibt unverändert erhalten und die α-Komponente wird nur unwesentlich angegriffen. Beim Maischprozeß nach dem Labor.-Kongreßverfahren widersteht die β-Globulinkomponente dem Angriff der proteolytischen Enzyme, auch wenn diese durch HCN aktiviert wurden, während α- und γ-Komponente dem Abbau unterliegen.

Von besonderem Interesse sind die Studien, welche vom Zentrallaboratorium der A B Stockholms Bryggerier zusammen mit dem physikalisch-chemischen Universitätsinstitut Upsala über den Zusammenhang der Kältetrübung des Bieres mit den Gerstenglobulinen angestellt wurden. Die Kältetrübung wurde dadurch isoliert, daß zunächst 100 hl Bier von +2° C bei einem stündlichen Durchsatz von 14 hl klarzentrifugiert wurden. Nach 8tägiger Lagerung bei 0° wurde das Bier sodann mit 10 hl/Std Durchsatz erneut zentrifugiert und einige 50 g Kältetrübung mit 23,4% Trockensubstanz gewonnen. Bei weiteren ähnlichen Versuchen konnte die Ausbeute an Kältetrübung etwa auf das Doppelte erhöht werden. Der Stickstoffgehalt der Trübung lag zwischen 9,6 und 10,0% der Tr. S. entsprechend etwa 60—62% Protein. Nach dem Vorgang Hartongs ließ sich Gerbstoff in der Kältetrübung nachweisen. Das Molekulargewicht der Kältetrübung wurde mit Hilfe der Ultrazentrifuge zu ∾ 40000 bestimmt. Auf dem Wege von Modellversuchen mit definierten Proteinen und Tannin ließ sich zeigen, daß die Protein-Tanninverbindungen etwa 35—40% Tannin enthielten, woraus geschlossen werden kann, daß die Proteinkomponente der Kältetrübung ein Molekulargewicht von ∾ 30000 besitzt. Eine Hydrolyse der Kältetrübung lieferte 3,4% Dextrose. Unter der Annahme, daß die 35 bis 40% Gerbstoff in der Kältetrübung aus Pentadigalloyldextrose bestehen, würde sich der überraschend gut übereinstimmende Dextrosegehalt von 3,5—4% errechnen, jedoch steht bis jetzt der Beweis noch aus, daß der Kältetrübungsgerbstoff tatsächlich Pentadigalloyldextrose ist. Höhere Dextrine ließen sich in der Trübung nicht nachweisen. Um festzustellen, welcher Art die Proteinkomponente der Kältetrübung ist, wurde 8%iges Pilsnerbier mit Bentonit [einem dem Degelutan ähnlichen Silikat, d. Ref.] behandelt, wodurch die Kältetrübung restlos beseitigt wird. Dieses so behandelte Bier wurde mit β-Globulinkomponente der Gerste versetzt, gekocht, gekühlt und mit einem anderen Teil des mit Bentonit behandelten Bieres vermischt. Nach 1stündigem Rühren und Blankfiltrieren zeigte das Bier die typische Kältetrübung beim Abkühlen, die beim Erwärmen wieder verschwand. Die α- + γ-Komponente lieferte zwar auch eine Trübung aber von ganz anderer Art, nämlich flockig, rasch absetzend und beim Erwärmen nicht wieder vergehend. Aus diesen Versuchen schließen die schwedischen Autoren, daß die β-Globulinfraktion der Gerste die Proteinkomponente der Kältetrübung darstellt. Weiterhin spricht dafür der hohe Schwefelgehalt von 1,9—2,0% der Proteinkomponente der Kältetrübung, dem ein S-Gehalt der β-Komponente von 1,94% entspricht, während α- und γ-Komponente nur 1,6% S aufweisen.

Der Aschengehalt (0,3%) der Kältetrübung bestand zu 46% aus Cuprioxyd, zu 17% aus Ferrioxyd, der Rest aus P_2O_5. Die Metalloxyde katalysieren die in der Warburgapparatur gemessene Sauerstoffabsorption der Kältetrübung, die ganz besonders stark einsetzt, wenn eine Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe vorgenommen wird. Auf die bekannten Zusammenhänge zwischen Kältetrübung und Oxydations-(Pasteurisier-)trübung wird hingewiesen.

Schließlich konnte noch mit Hilfe einer Art Zerschäumungsanalyse nach dem Beispiel von Gray und Stone gezeigt werden, daß die in der Kältetrübung enthaltene Proteinkomponente keine Bedeutung für die Schaumhaltigkeit des Bieres besitzt. Die auf die Oberflächenspannung wirkenden Stickstoffsubstanzen des Bieres zeigten nach ihrer Isolierung aus dem Bierschaum vielmehr in der Ultrazentrifuge ein Mol. Gew. von etwa 10000, sie sind also ziemlich hochmolekulare Eiweißabbauprodukte.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Hartong, B. D.-Phoenix Brauerei Amersfort. **Über Bierschaum.** (Congress of the Continental Brewery Centre, Scheveningen. Proceedings and Discussions **1947**, 111—118).

Die Qualität des Bierschaumes gründet sich auf drei Prinzipien: die Quantität, die Dichte und die Stabilität des Schaumes. Die Quantität des Schaumes ist hauptsächlich durch die Konzentration des Bieres an Kohlensäure, in geringerem Ausmaß durch seine Oberflächenspannung bedingt. Die Dichte des Schaumes hängt vom Extraktgehalt der Würze und ebenfalls von der Oberflächenspannung ab. Sie ist unabhängig von der Stabilität des Schaumes. — Der Verfasser führt ein neues Prinzip zur Beurteilung der Schaumqualität ein, das er als die Seifenempfindlichkeit bezeichnet. Man mißt mit dieser Größe wahrscheinlich die Schaumdichte, auf alle Fälle zeigt sie die Widerstandsfähigkeit eines Bieres gegen Verunreinigungen an, welche zu den Schaumbläschenoberflächen Zutritt erhalten könnten. Die Seifenempfindlichkeit, ausgedrückt als Seifenfaktor S berechnet sich aus

$$S = \frac{\Delta}{(100 - \Delta) \cdot Z}$$

worin Δ die Depression der Schaumstabilität in Prozent und Z die Seifenkonzentration in mg/l ist. Bis zu einer Seifenkonzentration von 10 mg/l ist der Seifenfaktor für ein gegebenes Bier eine konstante Größe, wechselt aber mit der Stammwürzekonzentration der Biere.

Das Zusammenfallen des Schaumes verläuft in drei zeitlich miteinander verlaufenden Phasen, die jedoch von theoretischem Gesichtspunkt aus sich trennen lassen. Die erste Phase begreift das Abfließen des Bieres, welches sich zwischen den Schaumbläschen befindet. Es wird hauptsächlich durch die Viskosität des Bieres beeinflußt. Die zweite Phase betrifft die Vereinigung der kleinen Schaumblasen zu großen. Sie hängt von der Geschwindigkeit der Diffusion des Kohlensäuregases ab. In der dritten Phase endlich erfolgt das Platzen der zu klein gewordenen Blasen. Diese Phase wird durch die Verdampfung des Bieres beherrscht und ließ sich experimentell durch die Beobachtung des Verhaltens von Bierschaum in geschlossenen Gefäßen nachweisen. Unter solchen Bedingungen vermehrte sich nämlich die Schaumstabilität um einen zwischen 3 und 4 gelegenen Faktor.

Weiter wurde der Einfluß von gewissen Substanzen, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, studiert, darunter Seife, Gerstenfett, äthe-

risches Hopfenöl und die α- und β-Harze des Hopfens. Diese letzteren erniedrigten die Schaumstabilität, wenn sie zu einem konsumreifen Bier zugefügt wurden. Dieses Ergebnis erscheint etwas paradox, da es allgemein bekannt ist, daß der Hopfen auf das Schaumvermögen des Bieres eine günstige Wirkung ausübt. Die Schaumstabilität einer nicht gehopften Würze ist sehr gering, jedoch nach dem Kochen der Würze mit Hopfen ist sie bereits mit derjenigen des Bieres vergleichbar. Nach dieser Phase der Fabrikation scheint es, daß die Mizellen, welche für die Elastizität der Schaumbläschenhäute verantwortlich sind, sich bereits gebildet haben.

H. Lüers (Rottach-Egern)

m) Nahrungsmittelchemie

Diemair, W.-Frankfurt a.M. und Sobel G., **Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Nährhefen.** (Z. analyt. Chem. **129**, 135, 1949).

Aus Nährhefen wurden Gummi gewonnen, deren chemische und physikalische Eigenschaften den bekannten Hefemananen der Brauerei- und Bäckerhefen entsprechen und aus Mannosemolekeln aufgebaut sind. Mit Fehlingscher Lösung wird das Gummi als hellblauer, voluminöser Niederschlag, mit Bleiazetat und Ammoniak als weiße Gallerte, mit Eisenchlorid und Ammoniak als braunrote Flocken gefällt. Wasserstoffsuperoxyd baut das Gummi ab. Abgeschiedene Kupfer-Gummiverbindung dient in ammoniakalischer Lösung zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung im Stufenphotometer mit dem Farbfilter s 61. Sowohl die Kupfertetraminlösung als auch die Kupfer-Hefegummilösung gehorchen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Auf Grund dieser Erkenntnisse wird eine Arbeitsmethode beschrieben, die gestattet den Gummigehalt der Hefe, den Cu-Gehalt des abgeschiedenen Gummis und den Hefegehalt in Gemischen mit tierischen und pflanzlichen Stoffen zu bestimmen. Bei stärkehaltigen Lebensmitteln muß die Stärke sorgfältig abgetrennt werden. B. Rossmann (Wiesbaden)

Täufel, K. u. H. Rothe-Potsdam-Rehbrücke, **Chemismus der Autoxydation olefinischer Fette.** (Angew. Chem. **61**, 84, 1949).

Zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten der Autoxydation der Fette, der Bildung von Peroxyden bzw. Hydroperoxyden unter Berücksichtigung von aktiviertem Wasserstoff (Chlorophyll als Donator), der aktivierten Sauerstoff liefert. Der Vorgang ist nicht einheitlich und hängt von der Art des Substrates ab. Pro- und Antioxygene werden erörtert und auf die praktische Anwendung des lipoidlöslichen Komplexes aus Hafer, der aus Protein, Phosphatid und Eisen besteht, hingewiesen. Zum Vergleich des autoxydativen Fettabbaues, der zu Aldehyden führt, wird auf das zellchemische Geschehen in fetthaltigen Geweben hingewiesen, die ebenfalls Aldehyde bilden. In einem weiteren Abschnitt werden die 6 Hauptarten des Fettverderbens wie Talgigsein, Sauersein, Ketonigsein, Peroxydigsein, Aldehydigsein und Seifigsein durch ihre chemisch nachweisbaren Produkte definiert und die Ursachen, die zu ihrer Bildung führen dargestellt. Eine Versuchsapparatur, die auf dem Druck-Durchleitungsverfahren beruht, wird beschrieben und die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes mittels der „Leazahl" (mg Sauerstoff je 1 g Ö gemessen. Eine modifizierte Arbeitsvorschrift i angegeben. Die Beherrschung der aufgezeigte Probleme ist für Lebensmittel- und technisch Fette anzustreben.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Wolff, O., **Bilanz der Trockensubstanz de Kartoffel bei der Stärkefabrikation.** (Ernährun und Verpflegung **1**, 18, 1949).

Verf. berichtet über die Ausbeute an Kartoffel stärke, die in den letzten 15 bis 20 Jahren vo 80—85% auf 90—93% gesteigert werden konnt Die Ausnutzung der Pülpe und des Frucht- un Abwassers waren seither unbefriedigend. Sowol nach dem Koagulations- als auch nach dem Ei dampfverfahren lassen sich 0,9% Eiweiß gewi nen. Die beste Verwertung der Abwässer ist di Rieselung oder Regnung, so daß Schädigunge der Vorfluter vermieden werden. Über die Aus beuten gibt nachstehende Tabelle Auskunft:

In der Kartoffel sind enthalten	%	Gewonn. werd. abs. tr. Stärke	Pülpe absolut trock.	ImAbwa ser u. so stig.Abfa
Wasser	75,0	—	—	—
Stärke	19,0	17,1%	1,46%	0,44%
Faser	1,6	—	1,6 %	—
Eiweiß	2,0	—	0,11%	1,89%
Asche	1,2	0,05%	0,05%	1,10%
Lösliche Kohlenhydrate	1,05	—	—	1,05%
Rohfett	0,15	—	—	—
	100,00	17,15%	3,22%	4,48%
		vom Gewicht der Kartoffel		
oder in abgerundeten Zahlen:		69,0%	13,0%	18,0%
		der Trockensubstanz		

B. Roßmann (Wiesbaden)

Großfeld, J., **Die Bestimmung der löslichen Stärke, besonders in Kindermehlen.** (Z. Lebensm Unters. u. Forsch. **88**, 63, 1948).

Da in Kindernährmehlen besonderer Wert au die Löslichkeit der Stärke gelegt wird, wurde ein Bestimmungsmethode zur Unterscheidung der un löslichen Stärke, der kolloid löslichen Stärke un der klar löslichen Stärke ausgearbeitet. Dazu wer den 20 g des Nährmittels mit ca 150 ccm Wasse durch Schütteln gemischt und eine Stunde unte gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Dan gibt man 5 ccm Kaliumferrozyanidlösung (150 g/l zu, schüttelt durch, mischt mit 5 ccm Zinkazetat lösung (230 g/l) und füllt auf 200 ccm auf. Da klare Filtrat wird am nächsten Tag im 200 mm Rohr polarisiert (Birotation). 50 ccm dieses Fil trates A werden mit 5 ccm 10 proz. Tanninlösun gemischt, mit 5 ccm Bleiessig versetzt und mit gesät tigter Natriumsulfatlösung auf 100 ccm aufgefüll Das Filtrat wird ebenfalls am nächsten Tag polarisier und der Drehungswert verdoppelt (B). Weiter 5 g werden mit 70—80 ccm Wasser 1 Stunde wi oben behandelt und nach Zugabe von 1 g Kiesel gur durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. De am nächsten Tag abgelesene Drehungswert wir wieder verdoppelt (C). Es ist dann:

Klar gelöste Stärke $= 2{,}5 \cdot (A-B)$ %.
Kolloid gelöste Stärke $= 2{,}5 \cdot (C-A)$ %,
Gesamte gelöste Stärke $= 2{,}5 \cdot (C-B)$ %,

e Dextrine wurden in 5 ccm der mit Kaliumrrocyanid und Zinkazetat geklärten Lösung durch illung mit 96 proz. Alkohol ermittelt, indem man n auf gewogenen Papierfiltern oder Filtertiegeln G3) gesammelten Niederschlag zur Wägung achte und das Gewicht der gelösten Stärke subhierte. B. Roßmann (Wiesbaden)

n) Wasser

Machu, W.-Wien, **Über den Einfluß von Koliden auf die Korrosion durch Wasser in Warmsserversorgungs- und Heizanlagen.** (Arch. Metlk. **3**, 71, 1949).

Die Untersuchungen bezweckten, ein System fzufinden, das bei 60° eine ausreichende Schutzhichtbildung auf der Oberfläche von Weicheisen währleistet. Von den angewandten Kolloiden Wasserglaslösung, Gelatine, Agar-Agar, Stärke, eu- und Kräuterabkochungen, Gerbstoffe) erben ausreichende Schutzschichtbildung nur ein satz von 3% Wasserglas (d = 1,33) bzw. von kalischen Gerbstoffen (0,01% Gerbstoff, 0,1% kali). In Lösungen von Gelatine, Agar-Agar, erbstoffen erfolgte ein starker Angriff des Eisens, r auch durch Zusatz von Alkali nur teilweise mildert werden kann. Kräuterabkochungen führ n nur anfänglich zur Schutzschichtbildung, die ch nach einigen Tagen wieder löst.
E. Gruner (Clausthal)

Wesly, W., **Erforderliche Phosphatmenge zur achenthärtung von Kesselspeisewasser.** (Chem.-g.-Technik **21**, 63, 1949).

Im Anschluß an einen früheren umfassenden Beht über die Nachenthärtung des Speisewassers it Phosphat innerhalb der Wasserreinigung [Beih. 1 .V. D. Ch., Auszug: Angew. Chem. **46**, 19 (1939)] ird die Frage behandelt, mit welchen Phosphatsätzen die geringste Resthärte eines Rohwassers halten werden kann, und wie das Verhältnis n P_2O_5 : CaO im Niederschlag ist. Versuche igen, daß Ca-Salze durch Na_3PO_4 in wäßriger lösung nicht als $Ca_3(PO_4)_2$ ausgefällt werden, ndern, wie röntgenographisch festgestellt wird, s Hydroxylapatit. Mit dieser Feststellung stimmt ch das Verhältnis der an der Umsetzung beteigten Stoffe überein, das etwa 1 P_2O_5 : 3,3 CaO t. Über dieses Verhältnis hinaus zugesetztes hosphat wird nicht verbraucht. Die Phosphatenge, die vorenthärtetem Wasser zur Erzielung ner minimalen Resthärte zugefügt werden muß, ängt ab von der Alkalität dieses Wassers. Bei einer Phosphatenthärtung sowohl als auch bei eringer Alkalität des Wassers beträgt sie rund 7 mg Phosphat je Liter und Härtegrad. Mit steiender Alkalität sinkt sie immer mehr und wird chließlich bei hohen Alkalitäten gleich Null.
E. Gruner (Clausthal)

q) Kunststoffe

Müller, Hans F. und I. Müller, **Unterschiede n Verhalten von Phenol, Kresol und Xylenol bei er Kondensation mit Formaldehyd.** (Kunststoffe 8, 221, 1948).

Die von den Verfassern für Phenolformaldeydharze entwickelte fraktionierte Fällung mit äure aus alkalischer Lösung wird zur vergleihenden Prüfung von Kondensationsprodukten des Phenols, o-, m-, p-Kresols und des 1, 3, 5-Xylehols angewandt. Zu diesem Zweck werden Modellkondensationen durch Kochen der Komponenten in wässrigem Medium durchgeführt und die Kondensationsprodukte beim Erreichen des Trübungspunktes, des Resitolpunktes oder in bestimmten Zeitabständen fraktioniert gefällt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Resolbildung fallen vom 1, 3, 5-Xylenol über m-Kresol und Phenol zum p-Kresol und o-Kresol beträchtlich ab. Die im Resitolpunkt gefällten Fraktionen bestehen zum beträchtlichen Teil aus unschmelzbaren Substanzen, die bei mehrmaligem Auskochen der feuchten Fraktionen mit Methanol ungelöst zurückbleiben und so bestimmt werden können. Während bei den trifunktionellen Phenolen die Geschwindigkeiten der Bildung von Gesamtharz und unlöslichem Anteil bis zum Resitolpunkt groß sind, nehmen sie bei den bifunktionellen Phenolen langsam ab. In o-Kresol-Kondensationsprodukten ist nur eine geringe Menge unschmelzbarer Anteile vorhanden. Die weitgehend entwässerten flüssigen Resole zeigen verschiedene Lagerfähigkeiten: mindestens 1 Jahr bei Phenol- und o-Kresolharz, 3 Monate bei m-Kresol und 1 Monat bei Xylenolharz.

Bei der Säurehärtung zeigen die Resole die gleiche Reihenfolge der Erhärtungsgeschwindigkeiten, wie sie bei den Kondensationsgeschwindigkeiten ermittelt wurde. Die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Harze sind nur beim Phenolharz gut. Im Gegensatz zu diesem Harz bestehen die gehärteten Harze der Methylphenole zu einem beträchtlichen Teil oder fast völlig aus methanollöslichen Anteilen.

Auch bei der Hitzehärtung tritt die gleiche Reihenfolge der Härtungsgeschwindigkeiten auf, die Unterschiede der mechanischen Eigenschaften sind geringer. Auch bei der Novolackbildung ergeben m-Kresol und Xylenol Harzkörper mit geringerer Löslichkeit und höherem Schmelzpunkt als Phenol.

Die auffallend geringe Reaktionsfähigkeit des o- und p-Kresols wird durch den Einfluß der Methylgrupen auf das Phenolhydroxyl und damit auf dessen über das Halbacetal verlaufende Umsetzung mit Formaldehyd erklärt.

Bei der dreidimensionalen Vernetzung können entweder zuerst Ketten gebildet werden, die erst später vernetzt werden, oder die Moleküle wachsen von Anfang an in drei Richtungen. Der erste Fall liegt vermutlich bei den Phenolharzen vor, da sie erst bei einem höheren Molekulargewicht unlöslich werden, als die Harze aus m-Kresol und Xylenol. Die säuregehärteten Phenolharze bestehen also aus einem starren Gitter von längeren, untereinander vernetzten Einheiten, während die m-Kresol- und Xylenolharze sich bevorzugt aus kleineren, kugelförmigen Komponenten aufbauen, die noch dazu von beträchtlichen Mengen flüssiger, oder mindestens plastischer Harzanteile umgeben sind. F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Wiley, R. H. und G. M. Brauer-Nord-Carolina, **Polyvinylchlorazetat.** (J. Polymer Sci. **3**, 708, 1948).

Die mit kleinen Mengen im Reagenzglas durchgeführte Blockpolymerisation von Vinylchlorazetat ist von der Katalysator-Konzentration und der Polymerisationstemperatur abhängig. Die bis zur Erhärtung des Monomeren notwendige Zeit sinkt mit steigender Temperatur und steigender Katalysator-Konzentration (Benzoylperoxyd). Bei gleichen Temperaturen, aber steigenden Katalysator-Konzentrationen gehen die Viskositäten von Lösungen der Polymerisate (in Methyl-äthyl-keton)

mitunter durch ein Maximum. Bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten sind die Polymerisate unlöslich. Die Alterungsbeständigkeit der Polymerisate ist am besten bei mittleren Polymerisationsgeschwindigkeiten. Die erhaltenen Ergebnisse hängen noch von der Wärmeabführung, also von der benutzten Polymerisationstemperatur ab.

Die ebenfalls im Kleinen durchgeführte Lösungsmittel-Polymerisation in Methyl-äthyl- oder Methyl-isobutyl-keton führt nur zu Lösungen mit niedrigen Viskositäten. In Nitrobenzol, Toluol, Trichloräthylen und Äthylazetat wurde wenig oder gar kein Polymerisat erhalten. In Tetrachlorkohlenstoff entstand ein instabiles Produkt unbekannter Natur. F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Amigo, A., **Fibrenyle,** ein kalt verformbarer, thermoplastischer Werkstoff. (Brit. Plastics **20,** 560, 1948).

Lösungen thermoplastischer Kunstharze in organischen Lösungsmitteln werden mit Wasser zu viskosen Emulsionen verrührt, die dann gründlich mit Faserstoffen vermischt und verknetet werden. Nach einer gewissen Alterung kann das unter Ausschluß von Luft aufbewahrte teigartige Material zur Herstellung von großen Formkörpern verwendet werden, deren Aufbau auf anderem Wege bisher auf technische oder wirtschaftliche Schwierigkeiten stieß.

Zum Zweck der Verformung wird das teigige Material zu dünnen Fellen ausgewalzt, die mit der Hand über Holz-, Gips- oder Zementformen gezogen werden. Die Verformbarkeit des Materials gestattet einfaches Verschweißen von Kanten und Glätten der Oberflächen. Verstärkungen können durch Anwendung mehrerer, mit Hilfe eines Bindemittels vereinigter Schichten erzielt werden.

Zum Härten werden die mit dem Material überzogenen Formen auf 90—120° C erhitzt, beispielsweise mit Hilfe infraroter Strahlen, worauf die fertigen Formkörper abgehoben werden.

Der neue Werkstoff kann beispielsweise verwendet werden für die Herstellung von Gehäusen, Koffern, Möbeln, Wand- und Bodenbelag, Motorrad-Beiwagen usw.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Hultzsch, K.-Wiesbaden, **Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehydharze, XIV. Mitteil.: Über die Ammoniak-Kondensation und die Reaktion von Phenolen mit Hexamethylentetramin.** (Chem. Ber. **82,** 16, 1949).

Die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd verläuft bei Verwendung von Ammoniak als Kondensationsmittel anders als mit starken Alkalien. Das Gleiche gilt für die Kondensationen von Phenolen mit Hexamethylentetramin. In beiden Fällen bilden sich stickstoffhaltige Reaktionsprodukte. Die als Modellsubstanzen angewandten o, p-Dialkylphenole ergeben bei Anwendung der in der Technik üblichen Ammoniakmengen als Hauptreaktionsprodukte Bis-[o-oxy-benzyl]- und Tris-[o-oxybenzyl]-amin-Verbindungen, deren Hydrochloride krystallin gefaßt werden können. Die tertiären Verbindungen können durch ihre Löslichkeit in wäßriger 2n-NaOH von den nicht darin löslichen sekundären Aminen getrennt werden. Die Löslichkeitsunterschiede beruhen vermutlich auf der weitgehenden Blockierung der beiden phenolischen Oxygruppen in der sekundären Verbindung durch Ausbildung intramolekularer Protonbrücken-Sechsringe, während im tertiären Amin nur eines der drei Phenolhydroxyle so blockiert ist. Bei Anwendung verhältnismäßig geringer Ammoniakmengen entstehen ferner Dioxy-diphenylmethane, vermutlich durch direkte Kondensation der Phenole mit Formaldehyd unter dem Einfluß von Oxybenzylaminen als Kondensationsmittel.

Die Umsetzung von o, o'-Dialkylphenolen verläuft offensichtlich in gleicher Weise, allerdings kann hierbei nur ein verharztes Reaktionsprodukt mit dem Stickstoffgehalt der tertiären Oxybenzylaminbase gefaßt werden. Die Bildung intramolekularer Protonbrücken-Ringe ist hier nicht möglich, daher sind alle stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte in verdünnten schwachen Säuren und in Laugen löslich. Auch werden pH-abhängige, auf Redox-Vorgängen beruhende Farbreaktionen beobachtet, denen vielleicht chinoide Systeme zugrunde liegen.

Die Umsetzung von Phenolen mit Hexamethylentetramin bei höheren Temperaturen verläuft grundsätzlich gleichartig, jedoch entstehen hier neben Phenolen mit einer weiteren Methylgruppe auch intensiv gelbe Azomethinverbindungen, die wohl für die Färbung der technischen Produkte verantwortlich sind. Ferner setzen sich die tertiären Oxybenzylaminbasen mit Phenolen unter Ammoniak-Abspaltung zu Dioxydiphenylmethanen um, allerdings nicht in wäßriger Lösung.

Die treibende Kraft der durch Ammoniak herbeigeführten Phenol-Formaldehyd-Kondensation besteht in der leichten Bildung von Methylenaminbasen aus Ammoniak und Formaldehyd, die ihrerseits Phenole zu Oxybenzylaminbasen addieren. Die Härtung von Phenolharzen mit Hexamethylentetramin führt zu Vernetzungen mit Dimethylaminbindungen und Trimethylenaminverknüpfungen (ev. auch Methylenbrücken), wobei noch Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen hinzutreten können. F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

Krassowsky, W., **Messung des Oberflächenwiderstandes an Preßstoff-Fertigteilen in Deutschland und England.** (Kunstst. **38,** 257, 1948).

Nach den deutschen VDE-Vorschriften werden auf die Prüflinge mit einem besonders weichen Graphitstift 2 Streifen von 1,5 mm Breite und 25 mm Länge im Abstand von 2 mm aufgebracht und durch Kohlebürsten mit der Stromquelle und dem Galvanometer verbunden. Gemessen wird mit 1000 V Gleichspannung.

In England wurden Versuche zur Festlegung eines analogen Normverfahrens zur Prüfung von Fertigteilen unternommen, wobei das deutsche Verf. kritisch geprüft und verbessert wurde. Hierüber wird kurz berichtet. Gemäß dem englischen Bericht besitzen die Graphitstriche den hohen Widerstand von 10^8 Ohm, da sie keinen zusammenhängenden Belag bilden. Mit „Aquadag", einer ammoniakalischen Graphitsuspension, erhält man dagegen scharfe Striche. Bei Vergleich der deutschen Vorschriften mit der englischen Norm (1 cm Elektrodenabstand, Spannung 500 V) zeigte sich eine Veränderung des Widerstandes um 18% bei Spannungen von 100—500 V.

Bei Messungen an Kunsthorn zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes vom Elektrodenabstand. Als Ursache wird die Entstehung von schmalen Zonen hohen Widerstandes an den Begrenzungslinien des Aquadag-Striches infolge Entfernung der Wasserhaut vermutet. Peters (Hagen)

Fordyce, R. G. und G. E. Ham, **Mischpolyerisation. VI. Der Mechanismus der Emulsionslymerisation.** (J. Polymer. Sci. **3**, Nr. 6, 891, 48).

Frühere Arbeiten hatten ergeben, daß die Mischlymerisation von Styrol mit Acrylnitril in wäßrer Emulsion zu Polymerisation führt, die geigere Mengen der Acrylnitril-Komponente entelten als die entsprechenden Blockpolymerisate. a Acrylnitril besser in Wasser löslich ist als yrol, ließ dieses Ergebnis darauf schließen, daß e Polymerisation im wesentlichen in der nichtäßrigen Phase verläuft.

Die Nachprüfung zeigt, daß diese Vermutung chtig ist. Variiert man die Menge des anwesenn Wassers bei gleichen Mengen und gleichem engenverhältnis der Komponenten Styrol und rylamid, so enthalten die Mischpolymerisate nso weniger Acrylnitril, je höher die Menge des wesenden Wassers ist. Der Gehalt der Polyerisate an Acrylnitril läßt sich leidlich genau mit ilfe der Verteilungskoeffizienten berechnen. Die atur des benutzten Emulgators hat keinen merkhen Einfluß auf die Ergebnisse.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Paetsch, H., **Über das Gelatinieren von Igeen.** (Kautschuk und Gummi **1**, 19, 1948).

Zur Erzielung höherer mechanischer Festigkeit halten Igelit-PCU-Erzeugnisse Zusätze an Weichachern, welche bei Temperaturen von 160° bis 70° die Masse gelatinieren. Der Gelatinierungsffekt ist nach Erreichen der erforderlichen Temratur in wenigen Sekunden beendet. Wird die emperatur von 160° jedoch nicht erreicht, so liegt e Zerreißfestigkeit erheblich unter dem optiman Wert, wie an zwei Beispielen gezeigt wird. ie Verwendungsfähigkeit eines Stoffes als Weichacher hängt von seiner Viskosität und seinem lvatationsvermögen gegenüber Polyvinylchlorid). An einigen Beispielen wird erläutert, daß als riterium für die Brauchbarkeit für kältebeständge Erzeugnisse das Viskositätsverhalten des eichmachers ausschlaggebend ist.

Trautvetter (Troisdorf)

Walter, R., **Nichtmetallische Werkstoffe für aboratorium und Industrie in Amerika.** (Angew. hem. **20**, 326, 1948).

Es wird über neuere Fortschritte auf dem Get der nichtmetallischen Werkstoffe berichtet: unststoffe, Gummi, Kohlenstoff und Graphit, las, keramische Massen, Holz, Fasern.

Haase (Frankfurt a. M.)

Cassidy, H. G., **Elektronen austauschende olymere. I.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 402, 1949).

Ausgehend von der Analogie, die zwischen dem rotonen-Austausch mit Hilfe von Kationen-Aususchern und dem Elektronen-Austausch besteht, erden die Möglichkeiten erörtert, die sich für en Aufbau polymerer Elektronen-Austauscher ieten. Für die Teilnahme an Redox-Systemen geignete Gruppierungen können durch im wesentche indifferente Zwischenglieder miteinander zu olymeren Gebilden verbunden werden, die zur ufnahme und Abgabe von Elektronen an eine sie erührende Phase befähigt sind. Hierfür bieten ch zwei Möglichkeiten: 1. Die wirksamen Grupierungen sind selbst Glieder der polymeren Kette z. B. Hydrochinon-Formaldehyd-Harze) 2. sie sind ubstituenten der Kette (z. B. Polyvinylhydrochion). Jeder dieser beiden möglichen Typen kann wieder unterteilt werden in Verbindungen ohne Ladung (z. B. Polyvinylhydrochinon) und solche mit positiver Ladung (z. B. Polyvinyl-butylpyridinium-bromid).

Titrationen des als Modellsubstanz hergestellten Polyvinylhydrochinons in Lösung und Dispersion mit Oxydationsmitteln zeigen, daß ein stöchiometrischer Elektronenaustausch möglich ist. Der Vorgang ist reversibel und es werden bei wiederholten Titrationen stets die gleichen Potentialkurven erhalten. Diese Potentialkurven zeigen im mittleren Teil eine stärkere Neigung als die bei entsprechender Titration von Hydrochinon und Aethylhydrochinon erhaltenen Kurven. Daraus, sowie aus einer während der Oxydation vorübergehend auftretenden Färbung wird mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die (bei Hydrochinon und Aethylhydrochinon in wäßrigen Medien nicht eintretende) intermediäre Bildung eines Chinhydrons geschlossen. Vielleicht bietet sich hieraus eine Erklärung für eine von Haas bei der Kombination des Gelbfermentes mit seinem spezifischen Protein gemachte Beobachtung.

Die Ergebnisse dieser sowie einer späteren Arbeit zeigen, daß es möglich sein wird, polymere Elektronenaustauscher für einen weiteren Potentialbereich herzustellen, was unter anderem für die Bearbeitung wichtiger biochemischer Fragen von großer Bedeutung sein dürfte.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Elliot, M. A. und Mitarbeiter, **Zur Charakterisierung der Weichmacher in Polyvinylchloridprodukten.** (Ind. Engng. Chem. **19**, 10, 1947).

Die bei der Verarbeitung von Polyvinylchlorid gebräuchlichen polaren Weichmacher zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur charakteristische Werte der Dielektrizitätskonstante und des Verlustfaktors, die ihre Identifizierung ermöglichen. Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, schnell die Kurven der obengenannten elektrischen Werte bei konstanter Frequenz über einen weiten Temperaturbereich zu ermitteln. Das Verfahren, das mit sehr geringen Substanzmengen arbeitet, gibt gut reproduzierbare Werte und ist für Massenuntersuchungen geeignet.

Für die Prüfung werden die Weichmacher mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel (am besten mit dem azeotropischen Gemisch Benzol-Methanol) extrahiert. Die bei den einzelnen Weichmachern erhaltenen Kurven unterscheiden sich weitgehend voneinander, insbesondere hinsichtlich der Lage und der Höhe des Maximums des Verlustfaktors. Die Methode ist verhältnismäßig unempfindlich gegen geringe Mengen von im Weichmacher enthaltenen Beimengungen. In Zweifelsfällen kann noch der Brechungsindex zur Identifizierung herangezogen werden. Das Verfahren wird an Hand mehrerer Weichmacher vom Typ der hochsiedenden Ester erläutert.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Andrews, R. D., N. Hofmann-Bang und A. V. Tobolsk, **Elastisch-viskose Eigenschaften des Polyisobutylens. I. Relaxation der Spannung in festen Polymeren verschiedenen Molekulargewichtes bei erhöhter Temperatur.** (J. Polymer. Sci. **3**, 669, 1948).

Polyisobutylen-Proben, zur Vermeidung von Korrekturen in Gestalt flacher Ringe über zwei Rollen, von verschiedenen Molekulargewichten (um 650 000, 880 000 u. 1 000 000 viskosimetrisch bestimmt) werden einer momentanen Verlängerung

um 50% bei Temperaturen von 30—100° unterworfen und das Abklingen der Spannung bei konstant gehaltener Verlängerung verfolgt. Die bei verschiedenen Temperaturen erhalten Abklingkurven, ebenso wie die bei verschiedenen Verlängerungen in dem Bereich bis 50%, lassen sich durch Parallel-Verschiebungen exakt ineinander überführen. Aus der Temperaturabhängigkeit ist eine Aktivierungswärme von etwa 15 kcal/mol für alle drei Molekulargewichte zu ermitteln. (Nach einer etwas anderen Auswertung, die berücksichtigt, daß der Elastizitätsmodul im ideal kautschukelastischen Fall proportional der absoluten Temperatur ansteigt, ergibt sich ein Mittelwert von 16,4 kcal/mol). Steigendes Molekulargewicht verschiebt die Kurven nach längeren Zeiten und wirkt ähnlich wie eine Temperaturerniedrigung. In der theoretischen Diskussion wird gezeigt, daß die Experimente, die sich nicht durch eine einfache Exponential-Funktion darstellen lassen, auch nicht vollständig durch ein Exponential-Integral oder durch Überlagerungen hyperbolischer Funktionen wiedergeben lassen. Am besten werden die Experimente durch eine empirische Funktion

$$f(f + a \log f + b) = c$$

dargestellt, für die jedoch keinerlei theoretische Deutungsmöglichkeiten bis jetzt vorhanden ist.
F. H. Müller (Marburg)

Moxness, S. K. und J. Formo, **Vorwärmung von Kunstharzpreßpulvern mit feuchtem Dampf.** (Modern Plastics **1948**, 141).

An Hand zahlreicher Beispiele und Tabellen wird ausführlich gezeigt, daß das Vorwärmen der zum Pressen verwandten Harze besser mit Heißdampf als mit trockener Wärme geschieht. Die feuchten Tabletten lassen sich leichter verpressen. Außerdem ist eine Dampfvorwärmanlage in der Anschaffung und im Betrieb erheblich billiger als ein mit trockener Wärme arbeitender Ofen. (Es werden zahlreiche Photos, technische Zeichnungen und Diagramme gegeben). Orthmann (Berlin)

Küchler, L., **Fragen des Reaktionsablaufs bei der Bildung hochpolymerer Vinylverbindungen.** (Naturwiss. **35**, 105 und 144, 1948 und 1949).

Der inhaltreiche Abriß des Standes unserer Kenntnisse der Polymerisationskinetik stellt nach einem allgemeinen Überblick zuerst die Teilvorgänge der Polymerisationsreaktionen in einem Schema zusammen, aus welchem, wie durch viele Beispiele erhärtet wird, unter Berücksichtigung der speziellen Versuchsbedingungen und gewisser vereinfachender Annahmen ein mögliches Reaktionsschema entnommen werden kann. Weiter wird gezeigt, wie die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen heute experimentell bestimmt werden können, das Zahlenmaterial aber für molekularkinetische Diskussionen noch spärlich ist. Mit den eng verknüpften Fragen der Keimbildung und des Charakters der aktiven Polymeren beginnt der 2. Teil, der sich weiter mit deren Reaktion mit einem Fremdstoff (Regler) und mit der Mischpolymerisation zweier Monomeren befaßt. Da interessiert die Zusammenstellung relativer Reaktionsfähigkeiten für die Kombination von 10 verschiedenen Monomeren (nach F. R. Mayo, F. M. Lewis und Ch. Balling Disc. Far. Soc. **2**, 285, 1947) und die Typisierung der Mischpolymerisationen, zu denen als extrem Beispiele Styrol und Vinylazetat einer- und Allylazetat und Maleinsäureanhydrid andererseits und zwei Hypothesen für die alternierende Wachstumstendenz herausgestellt werden. Den Abschluß bildet die Untersuchung der Beschleunigung der Polymerisation durch Emulgierung als Ursache für die gesteigerte Polymerisationsgeschwindigkeit werden zwei Effekte besprochen, die niedrigere Aktivierungsenergie der Keimbildung und deren Ablauf in der wäßrigen Lösung und nicht in der Mizelle; entscheidend aber dürfte die verminderte Abbruchswahrscheinlichkeit in letzterer sein. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Millet, M. A. und A. J. Stamm, **Holzimprägnierung mit Harnstoffharzen.** (Modern Plastics **1948**, 159).

Holz-Proben die aus 1,5 mm starken Schichten zusammengesetzt waren, wurden mit je einer 25% Harnstoff-Formaldehyd, Dimethylharnstoff und wasserlöslichen Phenolharzlösung getränkt. Untersuchungen bei Drucken von 14, 28, 56 und 85 kg/cm² bei 100° und 155° C bei zwei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten zeigten, daß zum Verpressen des Phenolharzes nur der halbe Druck notwendig ist, verglichen mit dem für den Harnstoff notwendigen Wert. Aus Polymerisation ergibt sich das Harnstoffharz schon während der Verarbeitung, was seine Handhabung sehr erschwert. Es zeigt sich auch bei allen anderen Untersuchungen, daß das Phenolharz dem Harnstoff in jeder Hinsicht vorzuziehen ist. Orthmann (Berlin)

Rice, R. B., E. F. Fiedler und J. J. Pyle, **Spektrale Durchlässigkeit transparenter Kunstharze** (Modern Plastics **1948**, 156).

Von 17 untersuchten Kunstharzen wurde mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer im Bereich von 2200 bis 13000 Å die Absorption gemessen und in Diagrammen die Gebiete von 300 bis 5800, 11000 bis 13000 Å aufgezeichnet.
Orthmann (Berlin)

Anonym, **Ist die Zukunft der Kunstharze von den Kokereien abhängig?** (Modern Plastics **1948**, 89).

Die Kunstharzindustrie ist heute zum Großteil von der Entwicklung der Stahlindustrie abhängig, da ihre Ausgangsmaterialien dort als Nebenprodukte der Kokereien anfallen. Ob diese Abhängigkeit der Weiterentwicklung dem Kunstharz schädlich sein kann, ist häufig Gegenstand weitgehender Untersuchungen gewesen. Eine Übersicht über die heutige Situation (ausführliches Zahlenmaterial ist beigegeben) zeigt, wie hoch die Produktion auch gesteigert werden soll, sie durch diese Abhängigkeit nicht begrenzt wird, denn für jede Substanz ist eine von Teerprodukten unabhängige Herstellungsmöglichkeit vorhanden. Vorbedingung dafür ist jedoch, daß die Nachfrage so groß ist, daß sich diese Kapitalinvestierung lohnt.
Orthmann (Berlin)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Mitteilungen

Am 16. und 17. Mai 1950 wird, unmittelbar vor der Bunsen-Tagung in Marburg eine

Diskussions-Tagung über den

„Festen Zustand der Hochpolymeren"

stattfinden. Einzelheiten über diese Tagung finden sich im nächsten Heft. *F. H. Müller*

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von **Dr.-Ing. Werner Matz**, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen / Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur*, dem *Chemieingenieur*, dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk die thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes" zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Man kann es als eine Tat bezeichnen, die dem Verfassser und dem Verlag zur Anerkennung gereicht, wenn ersterer ein Werk verfaßte, das allen auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik arbeitenden Ingenieuren alle neuen Betrachtungsweisen uud Darstellungsarten der Vorgänge des Stoff- und Wärmeaustausches unter Berücksichtigung der im Ausland gewonnenen Erkenntnisse in einem geschlossenen Ganzen brachte.

Seifen · Öle · Fette · Wachse

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Lange erwartet – endlich erschienen

Handbuch der Färberei

und andrer Prozesse der Textilveredlung

Wie umfassend und praxisnah dieses Standardwerk von Dr. A. Schaeffer ist, welche Dienste es dem Textilveredler, dem Textilchemiker, dem Koloristen usw. leisten kann, zeigt ein Blick in die Inhaltsübersicht, die Sie kostenlos vom **Konradin-Verlag** Robert Kohlhammer, (14a) **Stuttgart 1**, Postfach 625 K, erhalten

CHEMIKER
LABORANTEN
CHEMOTECHNIKER

die über nachweisliche Erfahrung in der Herstellung von Gummi- und synthetischen Klebstoffen verfügen, von größerem chemischem Werk gesucht

Ausführliche Offerten mit Lebenslauf, Gehaltsansprüchen u. Lichtbild erbeten unter: G 402 Anzeigenverwaltung Dr. Niedermeyer, Frankfurt/Main-W. 13, Georg-Speyer-Str. 76

In Kürze erscheint:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis ca DM 42,—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei rH-Untersuchungen

Dieses **erste deutschsprachige Werk über die Glaselektrode,** das in ständiger Berührung mit der Praxis entstand, berichtet von der erfolgreichen Entwicklung, die die Glaselektrode in den letzten 25 Jahren genommen hat und die dazu beigetragen hat, daß sich die potentiometrische pH-Messung als eine der häufigst angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden durchgesetzt hat. – Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Definition und die Methodik der elektrometrischen pH-Messung im Lichte der modernen Flüssigkeitstheorie (Teil I) halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden (Teil II) und Anwendungen (Teil III). Teil II läßt eine lose Unterteilung in die mit der Glaselektrode zusammenhängenden chemischen und in physikalisch-meßtechnischen Probleme erkennen. In Teil III werden die präparativen, analytischen, physikalisch-chemischen, kolloidchemischen u. technisch-chemischen Anwendungen besprochen und die Möglichkeiten zur Verwendung der Glaselektrode in der Pharmazie, Biologie, Bakteriologie, Physiologie und Medizin aufgezeigt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb. 1950 – Preis ca DM 17,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Micellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN